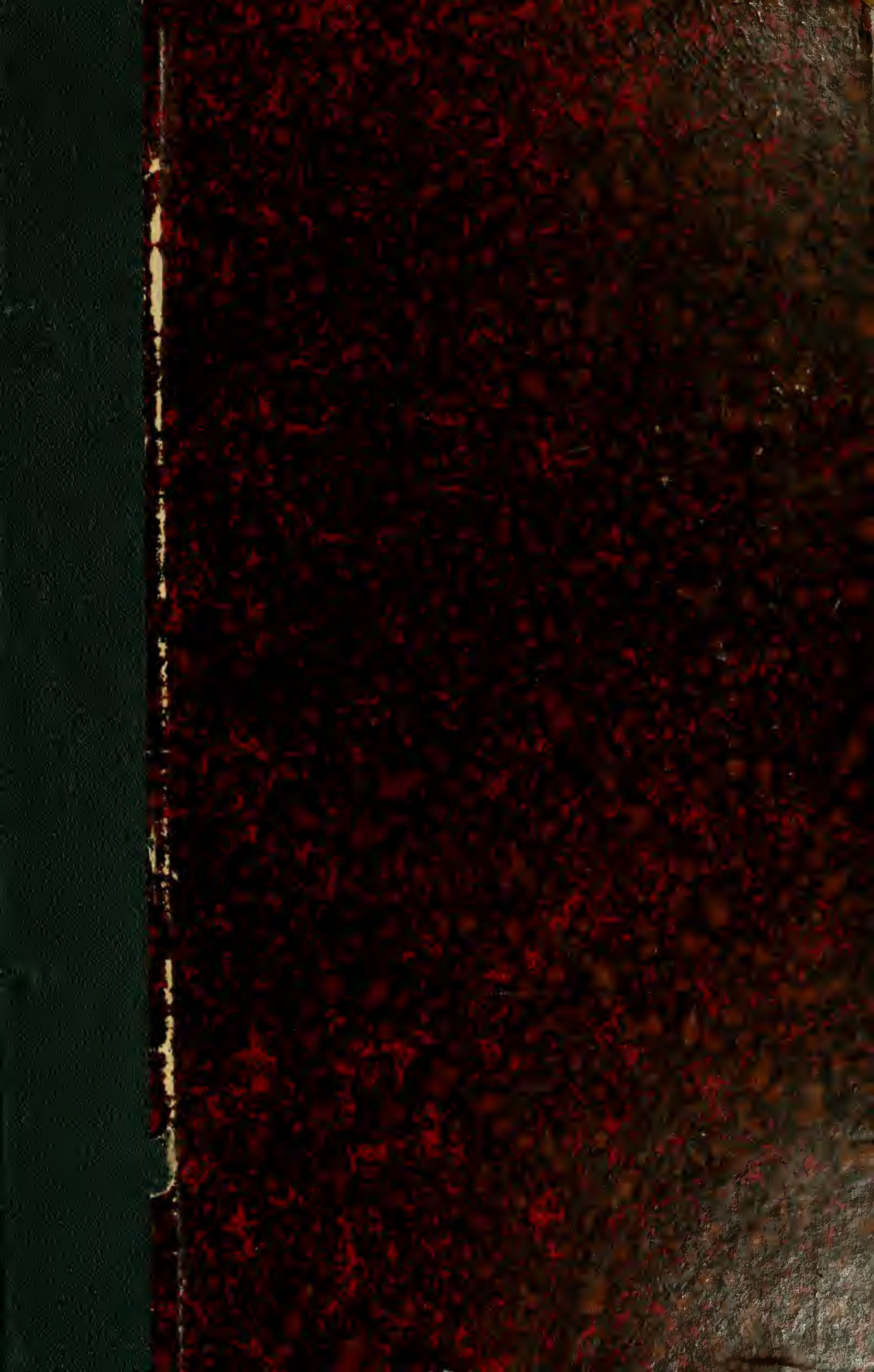


HARVARD UNIVERSITY.



LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME V.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1900.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME V.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1900.

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM.

AVIS.

Nous avons interrompu la publication du Tome IV de la deuxième Série des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* pour nous associer à l'hommage international rendu à notre éminent collaborateur, le Prof. H. A. Lorentz, à l'occasion du 25me anniversaire de son doctorat.

Nous sommes heureux d'avoir pu y contribuer en insérant dans notre Recueil, comme Tome V, non seulement les mémoires des savants hollandais qui ont pris l'initiative de cette remarquable manifestation, mais aussi ceux que l'élite des physiciens étrangers a dédiés au célèbre et sympathique savant qui a illustré nos *Archives* de ses œuvres.

Les auteurs ont bien voulu, à notre prière, rédiger leurs mémoires en français, allemand ou anglais.

Les livraisons 2 à 5 du Tome IV paraîtront dans le cours de l'année suivante.

LA RÉDACTION.

Harlem, 12 décembre 1900.

RECUEIL DE TRAVAUX

OFFERTS PAR LES AUTEURS

À

H. A. LORENTZ

PROFESSEUR DE PHYSIQUE À L'UNIVERSITÉ DE LEIDEN

À L'OCCASION

DU 25ME ANNIVERSAIRE DE SON DOCTORAT

LE 11 DÉCEMBRE 1900.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1900.

TABLE DES MATIÈRES.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LA RÉFLEXION CRISTALLINE INTERNE DANS UN CRISTAL DOUÉ DU POUVOIR ROTATOIRE.

PAR

M. BERNARD BRUNHES,

professeur de Physique à l'Université de Dijon.

J'ai, il y a quelques années, imaginé une méthode expérimentale pour étudier le problème de la réflexion à l'intérieur des cristaux. [1]) Cette étude était nouvelle. J'ai appliqué ma méthode au quartz, au spath, à la topaze, mais pour le quartz, je m'étais borné au cas où les rayons lumineux, incidents ou réfléchis, font un angle notable avec l'axe optique et où, par suite, le pouvoir rotatoire n'intervient pas.

Dans les expériences qui font l'objet du présent mémoire, j'ai abordé le cas où la biréfringence se complique du pouvoir rotatoire. Je fais tomber à l'intérieur du quartz un rayon lumineux dirigé suivant l'axe optique, ou incliné sur cet axe d'un angle faible et connu; ce rayon, tombant sur une face de sortie qui fait avec l'axe un angle de 45°, donnera deux rayons réfléchis, l'un ordinaire, l'autre extraordinaire, entre lesquels on étudiera la différence de phase provenant de la réflexion. On comparera, à ce point de vue, la réflexion partielle sur l'alcool et la réflexion totale sur l'air.

J'avais énoncé, comme une des conclusions de mon précédent travail, la proposition suivante:

[1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXX, pp. 98 et 145. — *Journal de Physique*, 3e série, t. II, p. 489 et t. III p. 2, 1893 et 1894.

Si l'on passe d'un rayon incident au rayon incident conjugué, c'est-à-dire donnant lieu aux deux mêmes directions de rayons réfléchis, l'intensité relative de ces deux rayons réfléchis est modifiée, mais leur différence de phase reste invariable, dans le cas de la réflexion totale. (Il n'en serait pas ainsi dans la réflexion métallique).

Ce résultat se trouvera généralisé par les expériences présentes. Ici, pour avoir à l'intérieur du cristal un rayon incident unique, il faudra conserver, si le rayon est dirigé suivant l'axe optique, l'un ou l'autre des deux circulaires droit ou gauche qui peuvent se propager sans altération suivant cet axe. La différence de marche introduite, par la réflexion totale, entre les deux rayons réfléchis (polarisés rectilignement) restera la même, qu'ils proviennent d'un rayon incident circulaire droit ou d'un circulaire gauche.

Il en est de même pour une direction oblique à l'axe, si l'on passe d'un des rayons elliptiques privilégiés se propageant dans cette direction, à l'autre elliptique privilégié.

La nécessité de ne conserver qu'un rayon incident pour avoir des expériences aisées à interpréter, la nécessité, par suite, de donner au rayon entrant dans le cristal une *polarisation uniradiale*, entraîne, dans le cas où le rayon uniradial est un elliptique privilégié, quelques difficultés spéciales. Par contre, les expériences nous fournissent l'occasion de déterminer, pour diverses valeurs de l'angle du rayon avec l'axe optique, l'ellipticité de la vibration privilégiée. Les résultats obtenus dans ces mesures concordent avec ceux que donne le calcul, quand on part des idées de M. Gouy et qu'on superpose simplement dans les équations du mouvement les termes relatifs à la biréfringence aux termes relatifs au pouvoir rotatoire. [1])

I.

Prisme à liquide, et disposition générale de l'appareil.

Pour étudier la réflexion cristalline interne, j'emploie l'appareil qui m'a servi précédemment [2]); j'ai dû seulement y apporter quelques modifications. C'est un prisme à liquide, rectangle et isocèle : la face hypo-

---

[1]) Gouy, *Journal de Physique*, 2e série t. IV, p. 149; 1885.

[2]) *Journal de Physique*, 3e série, t. III, p. 490.

ténuse est formée par la lame cristalline à étudier; les deux autres sont des glaces de verre. On remplit le prisme d'un mélange de sulfure de carbone et de benzine, dont l'indice moyen, pour la région la plus lumineuse du spectre, est voisin de l'indice ordinaire du quartz.

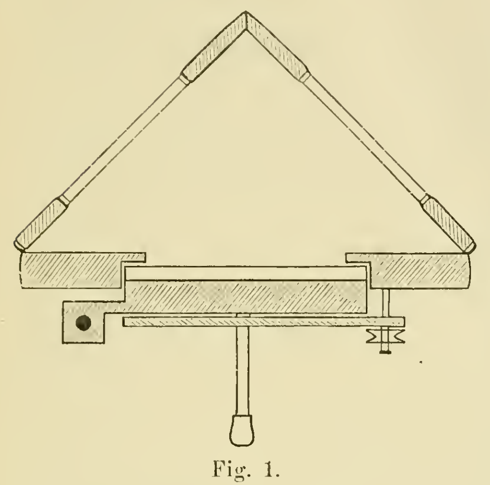


Fig. 1.

La lame cristalline, de forme circulaire, appuie sur un rebord intérieur qui avance de 5^{mm}, tout autour d'une ouverture de 40^{mm} de diamètre ménagée dans la face hypoténuse du prisme. La lame est moins épaisse que la paroi; au-dessus l'on pose une petite couronne cylindrique qui entre exactement dans le trou circulaire, et contre cette couronne on applique une plaque métallique rectangulaire servant de couvercle, qui peut être serrée fortement. Entre ce couvercle et le cristal est ainsi ménagé un espace fermé où l'on peut soit laisser de l'air, soit introduire un liquide quelconque. C'est sur ce milieu que se fait la réflexion étudiée. La couronne cylindrique est munie d'une cloison diamétrale qui divise cet espace en deux compartiments; l'un d'eux peut-être rempli d'alcool et l'autre rester vide, ce qui facilite une comparaison entre la réflexion sur les deux milieux. De petites cheminées implantées sur le couvercle permettent le remplissage de ces compartiments. Une autre cheminée à bouchon, implantée sur la base supérieure du prisme, permet le remplissage de ce prisme: un orifice plus large sert à l'introduction d'un thermomètre dans le liquide.

Si le faisceau lumineux tombe normalement sur l'une des faces latérales du prisme, il sort par l'autre face latérale après s'être réfléchi à 45° sur la surface intérieure du cristal. Pour étudier d'autres incidences, il suffira d'incliner d'un angle connu le faisceau incident sur la face d'entrée. J'ai employé ici deux lames de quartz, l'une droite, l'autre gauche, taillées toutes deux de façon que l'axe optique fît un angle de 45° environ avec la surface de la lame. Voici les valeurs exactes des épaisseurs et des angles φ de la normale à chacune des lames, avec l'axe.

	e	Φ
Lame de quartz gauche	$2^{mm},260$	44°52′15″
Lame de quartz droit	$2^{mm},216$	44°48′15″.

Ces angles ont été déterminés par l'étude des spectres cannelés donnés par ces lames, en lumière normale.

Pour pouvoir faire traverser une de ces lames par le faisceau lumineux dans la direction exacte de l'axe optique, il s'agissait d'abord de bien orienter la section principale de la lame dans le plan de la section droite du prisme. Pour y arriver, je commençais par coller la lame sur la couronne circulaire de manière que la cloison diamétrale de celle-ci fût dirigée *à peu près* suivant la section principale de la lame. Il fallait rendre le réglage plus parfait. J'ai muni la couronne métallique d'une oreille latérale d'1 cm.[2] environ et de 2^{mm} d'épaisseur, qui prolonge la cloison diamétrale. Elle est pincée entre deux pointes d'acier, qui occupent l'axe de deux cylindres, montés sur la face hypoténuse. Les deux pointes sont mobiles: l'une se visse dans le cylindre qu'elle traverse, et on peut la faire avancer ou reculer en tournant un bouton: l'autre, maintenue par un ressort à boudin, vient toujours buter contre l'oreille et celle-ci se trouve constamment serrée entre les deux pointes. On peut ainsi faire varier de 5° ou 6° l'orientation de la cloison, et par suite celle de la section principale de la lame cristalline qui en est solidaire.

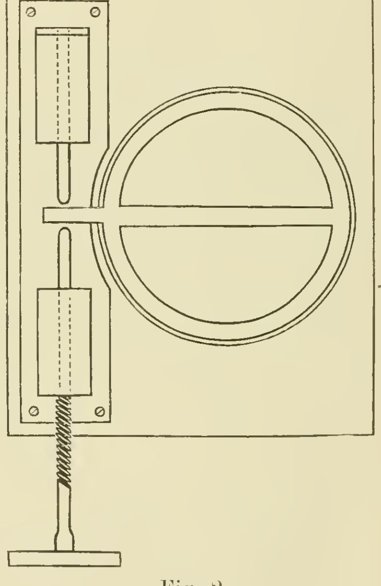


Fig. 2.

On collera d'abord la lame cristalline contre la couronne métallique, puis on laissera sécher; on introduira ensuite de la colle entre la couronne métallique et le rebord de l'ouverture du prisme, et, tant que la colle est encore humide, on réglera l'orientation en tournant le bouton. Une fois l'orientation exactement obtenue, on appliquera le couvercle par dessus la couronne et on le maintiendra avec quatre petits écrous.

Le réglage de l'orientation se fait, en plaçant le prisme, encore vide de liquide, entre un polariseur et un analyseur exactement orientés dans les plans vertical et horizontal. Le prisme est fixé par trois boutons à une bonnette montée sur un support vertical à vis calantes. On s'arrange pour qu'une rotation autour de l'axe vertical de ce support amène successivement les trois faces du prisme à être bien normales à un faisceau lumineux cylindrique, qui a traversé le polariseur: on peut y arriver, parce que le prisme est bien construit. Il suffit alors de toucher à la vis qui agit sur la couronne métallique pour que, la lame cristalline étant traversée normalement par le faisceau lumineux, on ait toujours une extinction parfaite après la traversée de l'analyseur.

Le liquide dont on remplit le prisme, pour éliminer la réflexion extérieure à la surface du cristal, est un mélange de deux volumes de benzine pour un volume de sulfure de carbone; les volumes étant mesurés à 15°. J'ai étudié avec soin la réfringence et la dispersion de ce mélange, à diverses températures; mais, comme il peut avoir légèrement changé de composition d'une expérience à l'autre, à chaque expérience j'ai soin d'en reprendre de nouveau l'indice pour les raies D_2 ou b_1; pour la variation de l'indice quand on passe à uner radiation voisine, ou pour la variation de réfringence avec la température, je me reporte aux nombres déterminés une fois pour toutes.

Ce qui intéresse le plus, c'est l'indice de ce liquide par rapport au quartz. C'est cette quantité que j'ai soin de déterminer directement, en versant le liquide étudié dans une cuve à faces parallèles, et plongeant dans le liquide un prisme de quartz: c'est un prisme de 60° d'angle, dont on place le plan bissecteur parallèle aux faces de la cuve; on élimine par un nicol le rayon extraordinaire, et on observe le spectre obtenu entre un collimateur et une lunette de goniomètre. On a constitué ainsi un spectroscope à vision directe: si une raie connue se trouve exactement dans la direction où l'on visait la fente du collimateur, en lumière blanche, avant l'introduction du prisme de quartz, c'est que pour cette raie, à la température de l'expérience, l'indice du liquide est exactement égal à l'indice ordinaire du quartz. Pour toute autre raie, on déduira aisément de l'angle de déviation lu au goniomètre, l'angle α dont doit dévier un rayon lumineux en pénétrant du liquide dans le quartz sous une incidence de 45°. Le tableau suivant fait connaître, pour trois raies, le valeur de α, de l'indice ν du liquide, et de l'indice

ordinaire N_0 du quartz en même temps que les variations de η et de ν avec la température.

Radiations	η (+ si le rayon se rapproche de la normale) à $t°=17°7$.	ν à 17°,7.	N_0	$\Delta\eta$ pour 1°C.	$\Delta\nu$ pour 1°C.
D_2	+ 13′25″	1,54033	1,54423	+ 2′36″	−0,00076
b_1	— 7′47″	1,54992	1,54766	+ 2′38″	−0,00077
F	— 21′38″	1,55595	1,54966	+ 2′40″	−0,00078

L'ensemble de l'appareil comprend une lentille L, de 33 cm. de foyer, qui reçoit d'un héliostat les rayons solaires; un diaphragme D percé de plusieurs trous, que l'on place au foyer de L, et qui permet d'isoler un pinceau de rayons solaires; — un polariseur rectiligne ou circulaire; — une lentille L' achromatique, de 50 cm. de foyer, dont on règle la distance au diaphragme de telle sorte que l'image du trou lumineux, après réflexion sur une des faces du prisme, vienne coïncider avec le trou lui-même; — le prisme à liquide monté sur une colonne verticale à crémaillière et muni de vis qui permettent de l'orienter; — puis, sur le trajet du faisceau réfléchi qui est renvoyé à 90° du faisceau incident, un nicol analyseur, et un spectroscope. Dans la plupart des mesures, on a employé un spectroscope de Thollon, dont la lunette est manoeuvrée par une vis micrométrique. Cette vis porte un tambour latéral divisé en 100 divisions;

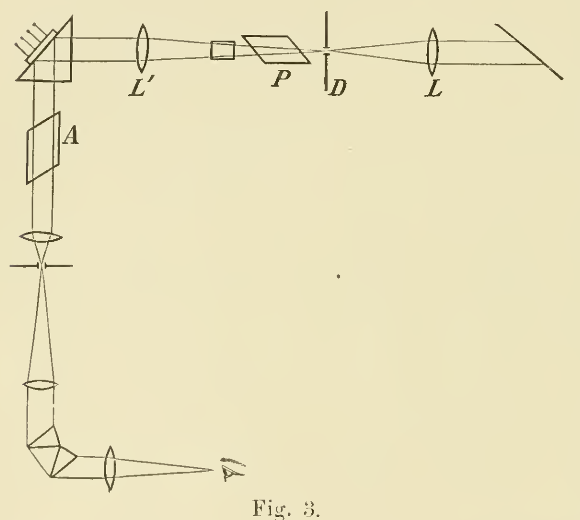


Fig. 3.

on apprécie au jugé le $\frac{1}{10}$ de division. Un autre tambour, horizontal, tourne d'une divison pour un tour complet de la vis micrométrique. On a 66,3 divisions du tambour latéral entre la raie C et la raie D_1; 0,8 entre D_1 et D_2; 174,7 entre D_2 et b_1. Dans la plupart des expériences, la distance de deux bandes consécutives du spectre cannelé, fourni par la lumière réfléchie à l'intérieur du cristal, a été, dans la région verte, de 20 à 25 divisions: on apprécie leur position, sensiblement à $\frac{1}{100}$ près de leur distance, c'est-à-dire qu'on a pour les différences de marche une précision de $\frac{1}{100}$ de longueur d'onde. On a toujours opéré avec les rayons solaires.

II.

Polarisation circulaire uniradiale et analyse uniradiale.

Le polariseur circulaire était constitué par un nicol P mobile sur un cercle divisé en degrés (de 0° à 360°), suivi d'un parallèlépipède de Fresnel dont on règle une fois pour toutes l'inclinaison et l'orientation de manière que le polariseur étant à l'azimut 45°, les rayons sortants soient bien des rayons circulaires. On vérifie qu'il en est ainsi, et sensiblement pour toutes les couleurs, à l'aide d'un compensateur de Babinet. Pour $P = 45°$ on a un circulaire droit; pour $P = 135°$, on a un circulaire gauche. Pour $P = 0$ et $P = 90°$, l'appareil fait l'office de polariseur rectiligne. Pour tout autre azimut du nicol, il donnera un rayon elliptique.

L'analyseur est un nicol, mobile aussi sur un cercle divisé: pour $A = 0°$, il ne laisse passer que les vibrations rectilignes verticales; pour $A = 90°$, que les vibrations horizontales.

Dans le cas général, les orientations des deux nicols étant quelconques, on a les phénomènes complexes présentés par un quartz perpendiculaire suivi d'un quartz parallèle épais, placés entre deux nicols. Les rayons incidents entrent en effet dans la lame de quartz, sensiblement dans la direction de l'axe, et en sortent en faisant avec cette direction un

angle droit. On simplifiera le phénomène en faisant abstraction, soit de la polarisation rotatoire présentée par le quartz perpendiculaire, soit de la polarisation chromatique présentée par le quartz parallèle.

Le premier résultat est atteint en ne laissant entrer dans le prisme que des rayons circulaires: $P = 45°$ ou $P = 135°$ (polarisation circulaire uniradiale). On a alors, au spectroscope, un spectre cannelé comprenant une vingtaine de bandes dans la partie visible; si on tourne l'analyseur, les bandes restent fixes, mais sont plus ou moins noires; le maximum de noir est obtenu pour un azimut déterminé (ici $A = 45°$); pour l'azimut perpendiculaire, les bandes noires ont pris la place des bandes brillantes.

Le second résultat est atteint en ne laissant sortir du prisme que des rayons rectilignes à vibrations verticales ou horizontales, $A = 0°$ ou $A = 90°$ (analyse rectiligne uniradiale). On a, alors, au spectroscope, une bande noire unique: c'est le spectre que donnerait entre deux nicols un quartz perpendiculaire d'épaisseur $e\sqrt{2}$. La bande a son maximum de netteté pour $P = 90°$ ou pour $P = 0°$.

Mais, dans le cas général, si P a une orientation quelconque, autre que $P = 45°$ ou $P = 135°$, et qu'on fasse tourner l'analyseur, on observe un spectre cannelé irrégulier, dont les bandes se déplacent par rotation de l'analyseur, et n'ont pas toutes leur maximum de netteté en même temps. Le seul aspect du spectre cannelé obtenu pour divers azimuts d'analyse, permettait donc d'amener par tâtonnements, le nicol P à l'orientation qui donne une polarisation circulaire uniradiale: mais ce réglage ne serait jamais très-précis.

Il vaudrait mieux se placer dans un des azimuts d'analyse uniradiale $A = 0°$ ou $A = 90°$, et chercher quels sont les deux azimuts du nicol P pour lesquels les bandes du spectre ont leur maximum de netteté. Ces azimuts étant déterminés dans le cas de la réflexion totale sur l'air, l'azimut de P qui donne la polarisation uniradiale sera leur plan bissecteur. Nous aurons l'occasion d'utiliser ce résultat dans le cas des rayons obliques à l'axe.

III.

Réflexion totale sur l'air et réflexion partielle sur l'alcool.

Le prisme étant plein du mélange de benzine et sulfure de carbone, si la face postérieure de la lame de quartz est en contact avec l'air, la lumière qui vient y tomber sous l'angle de 45° s'y réfléchit totalement. Si l'un des compartiments ménagés derrière la lame de quartz est rempli d'alcool, il y a, sur cet alcool, réflexion partielle.

Etudions d'abord la réflexion totale. L'expérience montre que, quand on passe d'un rayon incident circulaire droit à un circulaire gauche, les bandes du spectre cannelé ne se déplacent pas, ou bien donnent un spectre complémentaire.

Donnons comme exemple les pointés faits sur trois bandes noires successives situées dans le vert. Les pointés ont été refaits chaque fois en tournant les deux nicols de 180° pour éliminer l'erreur due au défaut de parallélisme des faces de ces nicols.

$A = 135°$	Moyenne des pointés pour $P = 45°$ et pr $P = 225°$ (Circulaire droit)	11.9,5	11.34,5	11.57,7
$A = 315°$	— Id — $P = 45°$ et $P = 225°$	11.9,4	11.34,3	11.57,7
Moyenne (Circulaire droit).		11.9,5	11.34,4	11.57,7
$A = 225°$	Moyenne des pointés pour $P = 135°$ et pr $P = 315°$ (Circulaire gauche)	11.9,1	11.33,5	11.57,3

[1]) Le premier nombre est le nombre de tours du tambour latéral, lu sur le tambour supérieur; le second, le nombre de divisions ($\frac{1}{100}$ de tour) du tambour latéral et de dixièmes de division.

$A = 45°$	— Id — $P = 135°$ et $P = 315°$	11.9,0	11.34,3	11.58,3
Moyenne (Circulaire gauche)		11.9,05	11.33,9	11.57,8

Un grand nombre d'autres mesures m'ont montré que l'écart entre le spectre donné par le circulaire droit et celui que donne le circulaire gauche est toujours de l'ordre des erreurs d'expérience, et ne présente rien de systématique.

On a le même résultat en opérant par analyse uniradiale. On a alors une bande unique, plus large.

$P = 0°$	Moyenne de $A = 0°$ et $A = 180°$ (Vibration ordinaire).	11.24,5
$P = 180°$	Id.	11.24,0
$P = 90°$	Moyenne de $A = 90°$ et $A = 270°$ (Vibration extraordinaire).	11.25,2
$P = 270°$	Id.	11.24,2

Ici il n'y a qu'une bande dans tout le spectre, et une division d'écart ne représente pas $\frac{1}{300}$ de longueur d'onde.

Le spectre cannelé permet de mesurer, pour chaque radiation, la différence de marche introduite entre le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire par la traversée de la lame : à cette différence de marche s'ajoute celle qui peut être introduite entre les deux rayons par le fait de la réflexion totale. Les deux spectres obtenus pour les deux polarisations uniradiales se superposent exactement : c'est donc la preuve que la différence de marche due à la réflexion est la même dans les deux cas.

Versons maintenant de l'alcool dans un des compartiments ménagés entre la lame de quartz et le couvercle. Le prisme est monté sur un support à crémaillère qui permet de passer immédiatement, en laissant l'œil au spectroscope, du spectre de réflexion totale au spectre de réflexion partielle.

Les pointés sur l'alcool sont un peu plus difficiles, parce que la lumière est moins intense. Voici une mesure :

16 juin 1895. $t = 20^\circ$. Quartz droit.

$P = 215^\circ$ (Circulaire droit).

Alcool $A = 175^\circ$	Air $A = 45^\circ$	Alcool $A = 103^\circ$	Air $A = 135^\circ$
9.56,3	9.59,2	9.67,5	9.70,0
9.78,0	9.80,0	9.89,5	9.92,5
10.0,3	10. 3,2		

Soit pour l'un des deux spectres, soit pour son complémentaire, il y a déplacement relatif des bandes quand on passe de l'alcool à l'air. La différence de marche moyenne dans la région considérée, est, en fraction de longueur d'onde,

$$\frac{2,86}{22,1} = 0,129$$

à $\frac{1}{100}$ près environ.

On peut calculer a priori cette différence de manche. Considérons, dans un corps isotrope ayant l'indice ordinaire du quartz, un circulaire droit qui se réfléchit sur une surface verticale sous une incidence de 45°. En réflexion partielle, ses deux composantes horizontale et verticale seront inégalement réduites, mais conserveront entre elles un retard de $\frac{1}{4}$ de période ou 90°. En réflexion totale, on doit ajouter à ce retard de 90°, le retard

ψ calculé par la méthode de Fresnel. On obtient, pour un corps isotiope d'indice N_0, pour la raie b_1, par réflexion à 45° sur l'air ou le vide, $\psi = 44°13$. En fraction de longueur d'onde, ce nombre donne :

$$\frac{44°,13'}{360°} = 0,123,$$

ce qui concorde bien avec le nombre expérimental. (Le quartz est trop peu biréfringent pour que ce mode de calcul donne une erreur sensible).

La comparaison des réflexions sur l'air et sur l'alcool peut se faire encore en analyse uniradiale. Pour $A = 0°$ ou $A = 90°$, et pour une polarisation rectiligne du faisceau incident ($P = 0°$ ou $P = 90°$) on obtient, après l'analyseur, une lumière colorée, verte ou pourpre suivant que les deux nicols sont croisés ou parallèles. *On obtient exactement les mêmes teintes par réflexion sur l'alcool et par réflexion sur l'air.* On peut les bien comparer en mettant sur le trajet du faisceau réfléchi sur l'air, une double lame photométrique qui atténue la lumière. L'examen spectroscopique direct permettrait du reste une comparaison plus rigoureuse.

Le principe du retour inverse nous apprend que l'on obtiendrait le même aspect en faisant cheminer la lumière en sens inverse dans l'appareil. Nous pouvons dire que nous faisons tomber à l'intérieur du cristal, et perpendiculairement à l'axe, un rayon rectiligne soit ordinaire, soit extraordinaire. Ce rayon se réfléchit suivant l'axe en donnant deux circulaires inverses, droit et gauche. En réflexion partielle, il n'y a pas de différence de phase, du fait de la réflexion, entre ces deux circulaires. L'expérience montrant que la différence de phrase reste la même dans la réflexion totale, puisque la radiation éteinte n'est pas déplacée dans le spectre quand on passe de l'alcool à l'air, on voit qu'ici cette différence de phase entre les deux circulaires réfléchis est nulle aussi dans la réflexion totale. Il en est ainsi, que le rayon incident soit l'ordinaire ou l'extraordinaire. Donc encore la différence de phrase entre les deux réfléchis reste la même, quand on passe d'un des rayons incidents au rayon incident conjugué; seulement ici la valeur commune de cette différence de phase se trouve égale à zéro.

IV.

Rayons incidents obliques à l'axe optique.

Si l'on fait tourner le prisme à liquide d'un angle i autour de l'axe vertical de son support, il faudra faire tourner de l'angle $2i$ la tablette qui porte l'analyseur et le spectroscope. La connaissance de l'angle i, qui est l'angle d'incidence sur la face latérale du prisme, permettra de calculer l'angle ρ de réfraction à l'intérieur du liquide, et par suite l'angle ν que fait le rayon intérieur au cristal avec l'axe optique. L'angle ν est toujours peu différent de ρ; pour connaître la différence $\nu - \rho$, il faut connaître: 1° l'angle dièdre exact de la face latérale du prisme avec la face hypoténuse (cet angle ne diffère de 45° que de quelques minutes); 2° l'angle ψ de l'axe du quartz avec la normale à la lame; 3° l'angle que nous avons appelé χ, et pour lequel il est particulièrement important d'avoir la température du liquide.

Le support vertical du prisme pouvait être mû par une vis tangente, dont chaque tour complet produisait une rotation de 4°. Un quart de tour donnait une rotation de 1°. On est allée pour i jusqu'à des valeurs égales à 8°, dans un sens ou dans l'autre à partir de la normale. Je donne le signe + aux valeurs de i qui rendent obtus l'angle du faisceau incident avec le faisceau réfléchi; — aux valeurs de i qui restent cet angle aigu.

La valeur de i étant fixée, on cherche quelle orientation il faut donner au nicol P pour avoir les caractères de la polarisation uniradiale. On trouve qu'on obtient un spectre à bandes noires fixes indépendantes de l'azimut d'analyse, pour deux azimuts rectangulaires de P. Dans une expérience préliminaire pour laquelle on avait $i = 2°43'$, on a trouvé $P = 54°$ et $P = 144°$. Ces deux positions du polariseur correspondent à deux rayons elliptiques, dont les ellipses ont des gyrations inverses et des rapports d'axes inverses: ce sont bien deux rayons conjugués. Le demi-angle diagonal du rectangle circonscrit à ces ellipses est $90 - 54°$ $= 36°$.

J'ai vérifié que ces deux rayons elliptiques donnent des spectres cannelés qui sont bien en coïncidence, quand on opère par réflexion totale sur l'air.

Mais la fixation de l'ellipticité des vibrations privilégiées par cette méthode manque totalement de précision. On peut tourner le nicol P de 3 ou 4 degrés dans chaque sens sans que le spectre par réflexion change de caractère. J'ai donc opéré par analyse uniradiale. Partons du réfléchi ordinaire, à vibration verticale, $A = 0°$. S'il devient le rayon incident, il donne, par réflexion totale, deux vibrations elliptiques conjuguées, telles que la somme algébrique de leurs axes horizontaux soit nulle et que la somme algébrique de leurs axes verticaux soit égale à la vibration verticale incidente. Soit $tg\alpha$ le rapport des axes pour l'une d'elles; soient a et b les axes verticaux des deux, l la valeur absolue commune de leur axe horizontal. On a :

$$tg\alpha = \frac{a}{l} = \frac{l}{b}, \quad \text{avec } a + b = 1.$$

Le nicol P peut servir d'analyseur elliptique: il amènera à l'interférence ces deux vibrations elliptiques de gyrations inverses, soit pour $P = 90°$, auquel cas les composantes horizontales peuvent interférer, soit pour $P = \varphi$, $tg\,\varphi$ étant le rapport des axes d'une ellipse obtenue par la superposition des deux autres, quand leurs composantes horizontales sont en accord de phase. On a par suite :

$$tg\varphi = \frac{a - b}{2l} = cot\,2\alpha,$$

d'où :

$$\varphi = 90° - 2\alpha.$$

Pour une vibration circulaire, on aurait $\alpha = 45°$ et $\varphi = 0°$. Pour une vibration elliptique on aura une valeur de φ différente de zéro. L'azimut qui donnerait la polarisation elliptique uniradiale est toujours bissecteur de $P = \varphi$ et de $P = 90°$.

La détermination expérimentale se fera ainsi. On laissera l'analyseur fixe $A = 0°$; et l'incidence i étant fixée, on tournera le nicol P jusqu'à avoir dans le spectre une bande noire parfaitement nette. On obtient ce résultat pour $P = 90°$, et pour un autre azimut $P = \varphi°$, variable avec l'incidence i. La bande se déplace quand on fait varier i; mais pour des incidences assez faibles, elle reste dans la région verte; quand on dépasse 5° ou 6°, elle marche nettement vers le jaune. Pour une

incidence aigüe (i négatif), elle commence par marcher vers le bleu pour revenir ensuite vers le jaune.

Nous avons déterminé, par expérience, les valeurs de Φ pour diverses valeurs de i. En regard de ces nombres observés, nous plaçerons les valeurs calculées. La théorie de M. Gouy, ou les équations différentielles équivalentes, conduisent à la formule:

$$\cot 2x = \frac{n_0 - n_e}{n'' - n'} \sin^2 r,$$

où n_0 et n_e sont les indices ordinaire et extraordinaire du quartz, n' et n'' les deux indices des rayons circulaires droit et gauche propagés suivant l'axe, et r l'angle du rayon ordinaire intérieur du quartz avec l'axe optique. Nous pouvons remplacer $\cot 2x$ par $tg\,\Phi$. Le coefficient de $\sin^2 r$ a pour valeur numérique pour la raie E, 113,1. Nous adoptons cette valeur moyenne, tout en remarquant que ce facteur contenant en dénominateur le pouvoir rotatoire, augmentera avec la longueur d'onde. On ne doit donc pas s'étonner si pour des valeurs un peu notables de i et par suite de r, le calcul tel que nous l'avons fait conduit pour Φ à des nombres inférieurs aux nombres observés.

r a été calculé en partant de ρ (angle de réfraction dans le liquide) et tenant compte de l'inclinaison exacte de l'axe, et de la température du liquide, etc., comme il a été dit aux nos. II et III.

Le tableau unique qui suit, résume trois séries de mesures:

Incidence i.	Angle de réfraction ρ.	Inclinaison sur l'axe optique r.	Φ calculé.	Φ observé.
+ 1°	39′	44′	1° 4′	1°
+ 2°	1°17′	1°22′	3°41′	3°15′
+ 3°	1°56′	2° 1′	8° 6′	7°27′
+ 4°	2°35′	2°40′	13°15′	13° 9′
+ 5°	3°14′	3°19′	20°44′	19°54′
+ 6°	3°53′	3°58′	28°25′	28°
+ 7°	4°31′	4°36′	36°26′	37°15′
+ 8°	5°10′	5°15′	43°26′	46°

Incidence i.	Angle de réfraction ρ.	Inclinaison sur l'axe optique r.	Φ calculé.	Φ observé.
— 1°	— 39′	— 24′	0°38′	1°21′
— 2°	1°17′	1° 2′	2°50′	2°54′
— 3°	1°56′	1°39′	6°29′	6°45′
— 4°	2°35′	2°25′	12° 8′	11°54′
— 5°	3°14′	3° 9′	18°51′	16°
— 6°	3°53′	3°53′	26°25′	26°39′
— 8°	5°10′	5°20′	41°36′	47°

Cette vérification ne saurait être comparée pour la précision, avec celle qui résulte des mesures de M. Beaulard [1]). Il n'en était pas moins digne d'intérêt de mettre en lumière par une méthode indirecte mais nouvelle, et se rattachant à des expériences toutes différentes, l'exactitude de la formule déduite des idées de M. Gouy.

[1]) *J. de Physique*, 3e série, t. II, p. 393; 1893.

SUR L'ACTION SUBIE PAR UN CONDUCTEUR CHARGÉ DANS UN CHAMP D'INTENSITÉ CONSTANTE.

PAR

V. A. JULIUS.

1. Je pars de l'équation connue, déduite du théorème de Green:

$$\int U \Delta V \, d\tau - \int V \Delta U \, d\tau = \int U \frac{\partial V}{\partial n} dS - \int V \frac{\partial U}{\partial n} dS \ldots\ldots (1)$$

dans laquelle on suppose que la normale en un point de la surface enveloppante est menée vers l'extérieur de l'espace d'intégration.

J'imagine un système de conducteurs; la surface de ces conducteurs forme avec une surface sphérique de rayon infiniment grand la limite de l'espace d'intégration.

Soit V le potentiel en un point quelconque de cet espace, et posons $U = \frac{\partial V}{\partial x}$, la direction x pouvant être prise tout à fait arbitrairement. Alors, en chaque point de l'espace d'intégration, V et U sont continus et finis, de même que les dérivées partielles de V et U par rapport aux coordonnées. Il est vrai que $\frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ est infini quand on passe par la surface d'un conducteur; mais dans l'espace d'intégration, à quelque faible distance qu'on approche de la surface du conducteur, toujours $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ demeure fini.

On a, en vertu de l'équation (1):

$$\int \frac{\partial V}{\partial x} \Delta V \, d\tau - \int V \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) d\tau = \int \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial n} dS - \int V \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) dS . (2)$$

Mais en chaque point de l'espace d'intégration $\Delta V = 0$ et $\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = 0$, de sorte que

$$\int \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}\, dS = \int V \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{dx}\right) dS \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Si l'on n'avait affaire qu'à un seul conducteur, comme à la surface d'une sphère de rayon infinement grand $V = 0$, on aurait

$$\int V \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) dS = V_0 \int \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) dS$$

$$= V_0 \int \left\{ \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) cos\,(nx) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) cos\,(ny) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) cos\,(nz) \right\} dS$$

$$= V_0 \int \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) \right\} d\tau$$

$$= V_0 \int \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) d\tau = 0.$$

Dans le cas d'un plus grand nombre de conducteurs, on a, d'après le théorème de Green:

$$\int V \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) dS = \int V \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) d\tau$$
$$+ \int \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}\frac{\partial V}{\partial z} \right] d\tau$$

ou bien, comme $\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = 0$,

$$\int V \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) dS = \frac{1}{2}\int \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right] d\tau.$$

Posant F pour l'intensité du champ, on trouve:

$$\int V \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) dS = \frac{1}{2}\int \frac{\partial}{\partial x}\left[\mathrm{F}^2\right] d\tau = \frac{1}{2}\int \mathrm{F}^2 cos\,(nx) dS.$$

Or, à la surface d'un conducteur, on a

$$F = \frac{\partial V}{\partial n} \text{ et } F cos\,(nx) = \frac{\partial V}{\partial x},$$

de sorte qu'il vient:

$$\int V\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)dS=\frac{1}{2}\int\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS.$$

Et l'on tire donc de (3):

$$\int\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS=0$$

ce qui s'applique à tout système de conducteurs, portant des charges en équilibre. Peut-être est-il plus clair de mettre cette équation sous la forme

$$\Sigma\int\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS=0, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

dans laquelle le symbole Σ indique que l'intégration doit être étendue à tous les conducteurs. Il va de soi que l'on peut écrire encore deux équations pareilles, dans lesquelles x est remplacé respectivement par y et par z.

2. Du théorème de Green, dans la forme:

$$\int\alpha\left[\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{dy}+\frac{\partial U}{dz}\frac{\partial V}{dz}\right]d\tau$$
$$=\int\alpha U\frac{\partial V}{\partial n}dS-\int U\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\alpha\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\alpha\frac{\partial V}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\alpha\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]d\tau$$

où α est une fonction de x, y et z, il suit, V représentant le potentiel, α étant $=y$ et $U=\frac{\partial V}{\partial z}$:

$$\frac{1}{2}\int y\frac{\partial}{\partial z}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right]d\tau=\int y\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial n}dS$$
$$-\int y\frac{\partial V}{\partial z}\Delta V d\tau-\int\frac{\partial V}{dy}\frac{\partial V}{\partial z}d\tau.$$

Ou bien, comme $\Delta V=0$,

$$\frac{1}{2}\int y\frac{\partial}{\partial z}\left[\mathrm{F}^2\right]d\tau=\int y\frac{\partial V}{dz}\frac{\partial V}{\partial n}dS-\int\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial z}d\tau\ldots\ldots\ldots (5)$$

Or on a:

$$\frac{1}{2}\int y\frac{\partial}{\partial z}\Big[F^2\Big]d\tau = \frac{1}{2}\int\frac{\partial}{\partial z}\Big[y\,F^2\Big]d\tau = \frac{1}{2}\int y\,F^2\cos(nz)\,dS$$
$$= \frac{1}{2}\int y\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial n}dS$$

De sorte que (5) devient

$$\frac{1}{2}\int y\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial n}dS = \int\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial z}d\tau$$

D'une manière entièrement analogue, en posant $\varkappa = z$ et $U = \frac{\partial V}{\partial y}$, on aura:

$$\frac{1}{2}\int z\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial n}dS = \int\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial y}d\tau$$

de manière qu'il vient pour un système de conducteurs:

$$\Sigma\int\left(y\frac{\partial V}{\partial z} - z\frac{\partial V}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

On obtient encore deux équations analogues en z, x et en x, y.

3. Il n'est pas difficile de donner des équations (4) et (6) une interprétation simple.

Supposons qu'en un point de la surface d'un conducteur la densité soit η. La charge de l'élément dS est poussée dans le sens de la normale avec une force $\frac{2\pi}{k}\eta^2 dS$, représentant par k la constante diélectrique du milieu environnant. Nous devrons admettre que la charge adhère au conducteur; si ce dernier est un corps solide, nous pouvons nous représenter que la force agit sur l'élément de surface du conducteur, et chercher alors, suivant les lois de la mécanique, la force et le couple résultants.

Comme nous supposons toujours la normale dirigée vers l'extérieur de l'espace d'intégration, par suite, relativement au conducteur, vers l'intérieur, nous avons $\eta = \frac{k}{4\pi}\frac{\partial V}{\partial n}$. Supposons que tous les conducteurs

soient liés les uns aux autres d'une façon invariable, l'équ. (4) exprime que la force résultante soit nulle, l'équ. (6) que le couple résultant soit nul; en d'autres termes quand les conducteurs font ensemble un seul corps solide, toutes les forces seront en équilibre.

Personne n'aura jamais douté de ce théorème; cependant, il n'avait pas encore, à ma connaissance, été directement déduit de la théorie du potentiel.

4. On considère d'ordinaire évident que dans un champ constant un conducteur est poussé dans la direction du champ par une force égale au produit de la charge et de l'intensité du champ. Cependant c'est ce qu'il s'agira de démontrer; il importe peu que l'on parle d'un petit conducteur, car dans un champ d'intensité constante, il n'y a rien à quoi l'on puisse comparer les dimensions du conducteur; si la proposition est vraie d'un „petit" conducteur, il doit en être de même pour un très grand.

Pour un conducteur sphérique, la proposition se laisse démontrer directement. Ceci fait, on déduira des équ. (4) et (6) qu'elle est vraie également d'un conducteur arbitrairement choisi.

5. Nous nous figurons que dans un champ dont l'intensité constante soit a et dont la direction coïncide avec la direction x, on place un conducteur sphérique sans charge; nous étudions maintenant la distribution de la charge induite sur ce conducteur.

Supposons que le centre de la sphère coïncide avec le point O du champ. Avant que la sphère n'ait été mise en sa place, nous supposerons que le potentiel en O soit V_0. Nous pourrons alors, prenant O comme origine des coördonnées, représenter le potentiel dans le champ constant, sans la sphère, par

$$V_1 = V_0 - a\,x.$$

Examinons si la distribution particulière de la charge sur la sphère peut également s'obtenir en déplaçant d'une quantité infiniment petite δx dans le sens de l'axe des x, et relativement à une sphère négative dont la densité cubique est $-\rho$ et le centre O, une deuxième sphère positive dont la densité cubique est $+\rho$, et qui coïncidait primitivement avec la première. Le système des deux sphères se comporte

comme un conducteur sphérique superficiellement chargé. Soit $\varkappa_0 = \rho\,\delta x$ la densité superficielle, au point où l'axe positif des x coupe la surface de la sphère. Alors, en un point quelconque dont le rayon vecteur fait avec l'axe des x un angle θ, la densité de surface est $\varkappa_0 \cos\theta$. On voit maintenant qu'il est satisfait à toutes les conditions, si l'on pose

$$\varkappa_0 = \frac{3k}{4\pi} a.$$

Le potentiel en un point quelconque extérieur au conducteur, dont la distance à O est égale à r, devient, quand on pose R le rayon de la sphère:

$$V = V_0 - ax + a\frac{R^3}{r^3} x.$$

Le potentiel en un point quelconque dans l'intérieur de la sphère devient V_0.

Comme il n'y a qu'une seule solution du problème possible, il s'ensuit qu'un conducteur sphérique, primitivement non chargé, quand on l'introduit dans un champ constant d'intensité a, acquiert une charge dont la densité superficielle est

$$\varkappa = \frac{3k}{4\pi} a \cos\theta,$$

θ représentant l'angle que fait le rayon vecteur du point considéré du conducteur avec la direction du champ. Si l'on donne ensuite au conducteur sphérique une charge additionnelle h, cette charge se répandra uniformément sur le conducteur, et on aura

$$\varkappa = \frac{h}{4\pi R^2} + \frac{3k}{4\pi} a \cos\theta \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

$$V = V_0 - ax + a\frac{R^3}{r^3} x + \frac{h}{kr} \ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

La force agissant sur un élément de la surface sphérique est $\frac{2\pi}{k}\varkappa^2 dS = \frac{k}{8\pi}\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)^2 dS$, dans la direction de la normale négative. La

somme des composantes suivant l'axe des x est $-\frac{k}{8\pi}\int\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS$, ou, comme $\frac{\partial V}{\partial n}=-\frac{\partial V}{\partial r}$:

$$\frac{k}{8\pi}\int\left[3a\frac{x}{R}+\frac{h}{kR^2}\right]^2\frac{x}{R}dS.$$

Posant $\frac{x}{R}=\cos\theta$ et $dS=2\pi R^2\sin\theta\, d\theta$ il viendra

$$\frac{kR^2}{4}\int_0^\pi\left\{9a^2\cos^3\theta+\frac{6ah}{kR^2}\cos^2\theta+\frac{h^2}{k^2R^4}\cos\theta\right\}\sin\theta\, d\theta.$$

Mais on a aussi

$$\int_0^\pi\cos^3\theta\sin\theta\, d\theta=0,\quad\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta\, d\theta=\frac{2}{3},\quad\int_0^\pi\cos\theta\sin\theta\, d\theta=0$$

de manière que la somme des composantes suivant l'axe des x devient ah.

La somme des composantes suivant l'axe des y (ou l'axe des z) est nulle, ce que l'on peut déjà prétendre par raison de symétrie, mais aussi démontrer directement, si, dans $\int\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial n}dS$, on pose $x=R\cos\theta$, $y=R\sin\theta\cos\psi$ et $dS=R^2\sin\theta\, d\theta\, d\psi$.

D'ailleurs, à la surface du conducteur sphérique, on a en outre

$$y\frac{\partial V}{\partial z}-z\frac{\partial V}{\partial y}=0\quad z\frac{\partial V}{\partial x}-x\frac{\partial V}{\partial z}=0\quad x\frac{\partial V}{\partial y}-y\frac{\partial V}{\partial x}=0$$

de sorte que le champ ne tâche pas de donner une rotation au conducteur, et que par conséquent l'action entière de ce champ consiste en une force, dont nous pouvons nous figurer le point d'application au centre du conducteur. Celui-ci se trouve poussé dans la direction du champ si sa charge est positive; l'intensité de cette force est le produit de la charge et de l'intensité du champ.

6. Considérons à présent un système de deux conducteurs; supposons que l'un des conducteurs P soit sphérique, de rayon R, et avec une charge positive h_P, l'autre conducteur Q aura une forme arbitrairement choisie, et une charge positive h_Q. La distance entre P et Q est

supposée si grande en comparaison de leurs dimensions, que le champ auquel Q donne naissance alentour de P, ainsi que le champ produit par P alentour de Q, peuvent être considérés comme d'intensité constante.

Nous prenons comme origine des coördonnées le centre O du conducteur P; comme direction positive de l'axe des x la direction du champ alentour de P; et soit a l'intensité du champ. Le conducteur Q se trouve alors quelque part sur l'axe négatif; soit b l'intensité du champ alentour de Q; la direction de ce champ coïncidera avec celle de l'axe négatif des x.

Nous aurons, en vertu des équ. (4):

$$\int_P \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS + \int_Q \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0, \text{ etc.}$$

et en vertu des équ. (6);

$$\int_P \left(y\frac{\partial V}{\partial z} - z\frac{\partial V}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS + \int_Q \left(y\frac{\partial V}{\partial z} - z\frac{\partial V}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0, \text{ etc.}$$

De ce que nous avons démontré pour un conducteur sphérique, il résulte que pour le conducteur Q de forme arbitrairement choisie, on a:

$$-\frac{k}{8\pi}\int_Q \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS = -a\,h_P \qquad \int_Q \frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0 \qquad \int_Q \frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0$$

$$\int_Q \left(y\frac{\partial V}{\partial z} - z\frac{\partial V}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0 \qquad \int_Q \left(z\frac{\partial V}{\partial x} - x\frac{\partial V}{\partial z}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0$$

$$\int_Q \left(x\frac{\partial V}{\partial y} - y\frac{\partial V}{\partial x}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0.$$

Comme $a h_P = b h_Q$, l'action subie par Q est ramenée à une force unique dans la direction du champ enveloppant Q, égale au produit de la charge et de l'intensité du champ.

Cependant ceci ne détermine pas encore, dans le cas d'un conducteur arbitrairement choisi, la droite suivant laquelle la force agit. Comme nous avons supposé la distance entre les conducteurs P et Q si grande que le champ produit par P alentour de Q peut être considéré comme con-

stant, une droite parallèle à l'axe des x n'a, relativement à Q, pas été distinguée de l'axe des x lui-même. Mais les considérations qui suivent permettent de trouver cette droite.

Prenons un point quelconque O' dans le voisinage de Q comme origine des coördonnées; l'axe positif des x sera supposé dans la direction du champ constant environnant Q. La force agissant sur un élément dS de Q, est $\frac{k}{8\pi}\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)^2 dS$, dans la direction de la normale négative. Or, nous savons d'après ce qui précède que l'on a

$$-\frac{k}{8\pi}\int\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}dS = b h_0 \qquad \int\frac{\partial V}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0 \qquad \int\frac{\partial V}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial n}dS = 0 \ldots (9)$$

Mais en même temps, et également en vertu des développements précédents, il existera un système d'axes, passant par le point O'', parallèle aux axes des coördonnées; si bien que la somme des moments des forces relativement à chacun de ces axes est nulle.

Posons

$$\left.\begin{aligned} -\frac{k}{8\pi}\int\left(y\frac{\partial V}{\partial z} - z\frac{\partial V}{\partial y}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS &= A \\ -\frac{k}{8\pi}\int\left(z\frac{\partial V}{\partial x} - x\frac{\partial V}{\partial z}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS &= B \\ -\frac{k}{8\pi}\int\left(x\frac{\partial V}{\partial y} - y\frac{\partial V}{\partial x}\right)\frac{\partial V}{\partial n}dS &= C \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots (10)$$

et soient α, β, γ les coördonnées de O'', il devra alors être satisfait aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \int\left[\left(y-\beta\right)\frac{\partial V}{\partial z} - \left(z-\gamma\right)\frac{\partial V}{\partial y}\right]\frac{\partial V}{\partial n}dS &= 0 \\ \int\left[\left(z-\gamma\right)\frac{\partial V}{\partial x} - \left(x-\alpha\right)\frac{\partial V}{\partial z}\right]\frac{\partial V}{\partial n}dS &= 0 \\ \int\left[\left(x-\alpha\right)\frac{\partial V}{\partial y} - \left(y-\beta\right)\frac{\partial V}{\partial x}\right]\frac{\partial V}{\partial n}dS &= 0 \end{aligned}$$

d'où il résulte, en vertu des équations (9) et (10)

$$A = 0 \qquad B - \gamma\, b\, h_0 = 0 \qquad C + \beta\, b\, h_0 = 0 \ldots (11)$$

Les équ. (11) déterminent β et γ, et l'on connaît donc également la droite suivant laquelle la force résultante agit sur le conducteur. Cependant B et C ne sauraient être calculés, sans connaître soit la densité en un point quelconque du conducteur Q soit le potentiel dans le voisinage de Q. Mais il est clair qu'en général le centre de la masse de Q ne se trouvera pas sur cette droite et que Q, s'il est absolument mobile, acquerra un mouvement non seulement de progression, mais en outre de rotation.

7. Dans la théorie de LORENTZ [1]), la somme des composantes suivant les axes, sollicitant un système électrique, est donnée par

$$4\pi A^2 \int \mathfrak{d}_x \rho \, d\tau \qquad 4\pi A^2 \int \mathfrak{d}_y \rho \, d\tau \qquad 4\pi A^2 \int \mathfrak{d}_z \rho \, d\tau$$

et la somme des moments par rapport aux axes par

$$4\pi A^2 \int (y \, \mathfrak{d}_z - z \, \mathfrak{d}_y) \, \rho \, d\tau \text{ etc.,}$$

où A représente la vitesse de la lumière et $\mathfrak{d}$ le déplacement diélectrique, tandis que l'on a encore

$$Div. \, \mathfrak{d} = \rho \qquad Rot. \, \mathfrak{d} = 0.$$

On peut étendre l'intégration à toutes les parties de l'espace limité par une surface sphérique à rayon infinement grand, parce qu'en chaque point qui n'appartient pas au système électrique, on a $\rho = 0$. Aussi aura-t-on

$$\int \mathfrak{d}_x \rho \, d\tau = \int \mathfrak{d}_x \left[\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial z} \right] d\tau$$
$$= \int \left[\mathfrak{d}^2_x \cos(n x) + \mathfrak{d}_x \mathfrak{d}_y \cos(n y) + \mathfrak{d}_x \mathfrak{d}_z \cos(n z) \right] dS -$$
$$- \int \left[\mathfrak{d}_x \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \mathfrak{d}_y \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} + \mathfrak{d}_z \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z} \right] d\tau$$

L'intégrale relative à la surface est nulle, parce qu'à distance infinement grande $\mathfrak{d} = 0$. Or, comme $Rot \, \mathfrak{d} = 0$, on a $\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial y} = \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial x}$ $\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial x}$ et

[1]) H. A. LORENTZ, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895.

$$\int \mathfrak{d}_x \rho \, d\tau = -\frac{1}{2}\int \frac{\partial}{\partial x}[\mathfrak{d}^2{}_x + \mathfrak{d}^2{}_y + \mathfrak{d}^2{}_z]\, d\tau =$$
$$-\frac{1}{2}\int[\mathfrak{d}^2{}_x + \mathfrak{d}^2{}_y + \mathfrak{d}^2{}_z]\cos(n x)\, dS$$

Mais cette intégrale aussi est nulle, de manière que

$$\int \mathfrak{d}_x \rho \, d\tau = 0 \qquad \int \mathfrak{d}_y \rho \, d\tau = 0 \qquad \int \mathfrak{d}_z \rho \, d\tau = 0.$$

D'ailleurs

$$\int y\mathfrak{d}_z \rho d\tau = \int y\mathfrak{d}_z \left[\frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial z}\right] d\tau$$
$$= -\int \left[\mathfrak{d}_x \frac{\partial}{\partial x}(y\,\mathfrak{d}_z) + \mathfrak{d}_y \frac{\partial}{\partial y}(y\,\mathfrak{d}_z) + \mathfrak{d}_z \frac{\partial}{\partial z}(y\,\mathfrak{d}_z)\right] d\tau$$
$$= -\int y\left[\mathfrak{d}_x \frac{\partial \mathfrak{d}_x}{\partial z} + \mathfrak{d}_y \frac{\partial \mathfrak{d}_y}{\partial z} + \mathfrak{d}_z \frac{\partial \mathfrak{d}_z}{\partial z}\right] d\tau - \int \mathfrak{d}_y \, \mathfrak{d}_z \, d\tau$$
$$= -\frac{1}{2}\int \frac{\partial}{\partial z} y \left[\mathfrak{d}^2{}_x + \mathfrak{d}^2{}_y + \mathfrak{d}^2{}_z\right] d\tau - \int \mathfrak{d}_y \, \mathfrak{d}_z \, d\tau$$
$$= -\int \mathfrak{d}_y \, \mathfrak{d}_z \, d\tau.$$

On trouve de même $\int z\,\mathfrak{d}_y \rho \, d\tau = -\int \mathfrak{d}_z \, \mathfrak{d}_y \, d\tau$ de telle sorte que

$$\int (y\,\mathfrak{d}_z - z\mathfrak{d}_y)\, \rho \, d\tau = 0, \text{ etc.}$$

Le système entier, considéré comme un solide, subit donc, suivant la théorie de LORENTZ, et comme il était à prévoir, une force nulle.

8. Si l'on fait passer un corps électrisé Q dans un champ d'intensité constante, on peut considérer le déplacement diélectrique $\mathfrak{d}$ comme la somme du déplacement diélectrique $\mathfrak{d}'$ provoqué par Q et du déplacement diélectrique constant $\mathfrak{d}''$. Si la direction du déplacement diélectrique constant $\mathfrak{d}''$ coïncide avec la direction de l'axe des x, on a

$$\mathfrak{d}''_x = \text{const.} \quad \mathfrak{d}''_y = 0 \quad \mathfrak{d}''_z = 0$$

de manière que dans l'intérieur du corps Q on a $\rho = Div\,(\mathfrak{d}' + \mathfrak{d}'') = Div\,\mathfrak{d}'$.

L'action subie par Q dans la direction de l'axe des x s'exprime, négligeant pour abréger le facteur $4\pi A^2$

$$\int (\mathfrak{d}'_x + \mathfrak{d}''_x)\,\rho\,d\tau = \int \mathfrak{d}'_x \left(\frac{\partial \mathfrak{d}'_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{d}'_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{d}'_z}{\partial z}\right) d\tau + \mathfrak{d}''_x \int \rho\,d\tau.$$

La première intégrale du deuxième membre peut être étendue à l'espace entier, attendu qu'en chaque point extérieur à Q $Div\,\mathfrak{d}'$ est nul. On trouve de la même manière que dans le paragraphe précédent que cette intégrale est nulle, de manière que l'on a

$$\int \mathfrak{d}_x\,\rho\,d\tau = \mathfrak{d}''_x \int \rho\,d\tau.$$

L'action dans le sens de l'axe des y et celle dans la direction de l'axe es z sont données par

$$\int \mathfrak{d}_y\,\rho\,d\tau = \int \mathfrak{d}'_y \,\mathrm{Div}\,\mathfrak{d}'\,d\tau = 0 \quad \int \mathfrak{d}_z\,\rho\,d\tau = \int \mathfrak{d}'_z \,\mathrm{Div}\,\mathfrak{d}'\,d\tau = 0$$

et la somme des moments relativement aux axes par les équations suivantes:

$$\int (y\,\mathfrak{d}_z - z\,\mathfrak{d}_y)\,\rho\,d\tau = \int (y\,\mathfrak{d}'_z - z\,\mathfrak{d}'_y)\,\mathrm{Div}\,\mathfrak{d}'\,d\tau = 0$$

$$\int (z\,\mathfrak{d}_x - x\,\mathfrak{d}_z)\,\rho\,d\tau = \int (z\,\mathfrak{d}'_x - x\,\mathfrak{d}'_z)\,\mathrm{Div}\,\mathfrak{d}'\,d\tau + \mathfrak{d}''_x \int z\,\rho\,d\tau = \mathfrak{d}''_x \int z\,\rho\,d\tau;$$

$$\int (x\,\mathfrak{d}_y - y\,\mathfrak{d}_x)\,\rho\,d\tau = -\,\mathfrak{d}''_x \int y\,\rho\,d\tau.$$

Or par un point dont les coördonnées sont $\alpha\,\beta\,\gamma$ on peut mener un système d'axes, parallèles aux axes des coördonnées, de telle sorte que la somme des moments relativement à chacun des nouveaux axes est nulle. On trouve alors

$$\beta = \frac{\int y\,\rho\,d\tau}{\int \rho\,d\tau} \qquad \gamma = \frac{\int z\,\rho\,d\tau}{\int \rho\,d\tau} \quad \ldots\ldots\ldots (12)$$

L'action entière subie par Q est donc ramenée à une force unique, agissant dans la direction du champ constant.

9. En apparence il n'y a aucune concordance entre le résultat de la théorie de LORENTZ et celui de la théorie ordinaire du potentiel. Cependant il suit de l'équ. (9) que dans un champ d'intensité constante, on peut écrire

$$-\frac{k}{8\pi}\int \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial n}\,dS = b h_Q = b\int \eta\, dS = 4\pi A^2\, \mathfrak{d}''_x \int \rho\, d\tau,$$

car M. LORENTZ exprime tout en unités électromagnétiques. Mais il n'est pas évident que, comme l'exigeraient les équ. (11) et (12), on a la relation

$$\frac{k}{8\pi}\int\left(x\frac{\partial V}{\partial y} - y\frac{\partial V}{\partial x}\right)\frac{\partial V}{\partial n}\,dS = b\int y\,\eta\, dS = \frac{bk}{4\pi}\int y\frac{\partial V}{\partial n}\,dS \,.\,.(13)$$

et une relation analogue quand on remplace y par z.

Nous pourrons poser, pour le potentiel, $V = V' + V''$, représentant par V' le potentiel produit par Q, et par V'' celui du champ constant.

Alors

$$-\frac{\partial V''}{\partial x} = const. = b \qquad \frac{\partial V''}{\partial y} = 0 \qquad \frac{\partial V''}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \frac{\partial V'}{\partial n} - b\, cos\,(n\,x),$$

tandis qu'en dehors de Q on a partout $\Delta V' = 0$.

Donnant à une intégrale de volume la signification d'une intégrale relative à l'espace entier en dehors de Q, on a

$$\int x\frac{\partial V'}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial n}\,dS = \int x\frac{\partial V'}{\partial y}\frac{\partial V'}{\partial n}\,dS - b\int x\frac{\partial V'}{\partial y}\,cos\,(n\,x)\,dS$$

$$= \int x\frac{\partial V'}{\partial y}\,\Delta V'\,d\tau + \frac{1}{2}\int x\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial V'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial z}\right)^2\right]d\tau$$

$$+\int \frac{\partial V'}{\partial y}\frac{\partial V'}{\partial x}\,d\tau - b\int x\frac{\partial V'}{\partial y}\,cos\,(n\,x)\,dS$$

$$= \frac{1}{2}\int x\left[\left(\frac{\partial V'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial z}\right)^2\right]cos\,(n\,y)\,dS + \int \frac{\partial V'}{\partial y}\frac{\partial V'}{\partial x}\,d\tau$$

$$- b\int x\frac{\partial^2 V'}{\partial x\,\partial y}\,d\tau - b\int \frac{\partial V'}{\partial y}\,d\tau.$$

A la surface du conducteur:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)^2 = \left(\frac{\partial V'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial z}\right)^2 - 2\,b\,\frac{\partial V'}{\partial x} + b^2$$

de manière que

$$\int x \left[\left(\frac{\partial V'}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V'}{\partial z}\right)^2\right] \cos(ny)\, dS = \int x \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)^2 \cos(ny)\, dS$$

$$+ 2\,b \int x \frac{\partial V'}{\partial x} \cos(ny)\, dS - b^2 \int x \cos(ny)\, dS.$$

Or:

$$\int x \frac{\partial V'}{\partial x} \cos(ny)\, dS = \int x \frac{\partial^2 V'}{\partial x\, \partial y}\, \partial\tau$$

$$\int \frac{\partial V'}{\partial y}\, d\tau = \int \frac{\partial V}{\partial y}\, d\tau = \int V \cos(ny)\, dS = V \int \cos(ny)\, dS = 0$$

$$\int x \cos(ny)\, \partial S = 0$$

et par suite:

$$\int x \frac{\partial V'}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial n}\, dS = \frac{1}{2} \int x \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial n}\, dS + \int \frac{\partial V'}{\partial y} \frac{\partial V'}{\partial x}\, d\tau.$$

On trouve de même

$$\int y \frac{\partial V'}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial n}\, dS = \int y \frac{\partial V'}{\partial x} \frac{\partial V'}{\partial n}\, dS - b \int y \frac{\partial V'}{\partial x} \cos(nx)\, dS$$

$$= \frac{1}{2} \int y \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)^2 + 2\,b\,\frac{\partial V'}{\partial x} - b^2\right] \cos(nx)\, dS$$

$$+ \int \frac{\partial V'}{\partial x} \frac{\partial V'}{\partial y}\, d\tau - b \int y \frac{\partial V'}{\partial x} \cos(nx)\, dS$$

$$= \frac{1}{2} \int y \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial n}\, dS + \int \frac{\partial V'}{\partial y} \frac{\partial V'}{\partial x}\, d\tau$$

de sorte que

$$\int \left(x \frac{\partial V'}{\partial y} - y \frac{\partial V'}{\partial x}\right) \frac{\partial V}{\partial n}\, dS = \frac{1}{2} \int \left(x \frac{\partial V}{\partial y} - y \frac{\partial V}{\partial x}\right) \frac{\partial V}{\partial n}\, dS \;.\;.\; (14)$$

Mais comme $\frac{\partial V'}{\partial y} = \frac{\partial V}{\partial y}$, on a

$$\int\left(x\frac{\partial V}{\partial y} - y\frac{\partial V}{\partial x}\right)\frac{\partial V}{\partial n}\,dS = \int\left(x\frac{\partial V'}{\partial y} - y\frac{\partial V'}{\partial x}\right)\frac{\partial V}{\partial n}\,dS + b\int y\frac{\partial V}{\partial n}\,dS$$

et par conséquent, à cause de l'équ. (14).:

$$\int\left(x\frac{\partial V}{\partial y} - y\frac{\partial V}{\partial x}\right)\frac{\partial V}{\partial n}\,dS = 2b\int y\frac{\partial V}{\partial n}\,dS.$$

Il est donc satisfait à l'équ. (13).

L'action exercée sur un conducteur chargé dans un champ d'intensité constante, est donc ramenée à une force agissant dans la direction du champ suivant une droite passant par le centre de la charge (par analogie avec le centre de la masse).

ON THE STRESSES IN SOLID BODIES DUE TO UNEQUAL HEATING, AND ON THE DOUBLE REFRACTION RESULTING THEREFROM.

BY

LORD RAYLEIGH.

The phenomena of light and colour exhibited in the polariscope when strained glass is interposed between crossed nicols are well known to every student of optics. The strain may be of a permanent character, as in glass imperfectly annealed or specially unannealed, or it may be temporary, due to variations temperature or to mechanical force applied from without. One of the best examples under the last head is that of a rectangular bar subjected to flexure, the plane of the flexure being perpendicular to the course of the light. The full effect is obtained when the length of the bar is at 45° to the direction of polarization. The revival of light is a maximum at the edges, where the material traversed is most stretched or compressed, while down the middle a dark bar is seen representing the „neutral axis." It is especially to be noted that the effect is due to the glass being *unequally* stretched in the two directions perpendicular to the line of vision. Thus in the case under discussion no force is operative perpendicular to the length of the bar. Under a purely hydrostatic pressure the singly refracting character of the material would not be disturbed.

When a piece of glass, previously in a state of ease, is unequally heated, double refraction usually ensues. This is due, not directly to the heat, but to the stresses, different in different directions and at different places, caused by the unequal expansions of the various parts. The investigation of these stresses is a problem in Elasticity first attac-

ked, I believe, by J. Hopkinson [1]). It will be convenient to repeat in a somewhat different notation his formulation of the general theory, and afterwards to apply it to some special problems to which the optical method of examination is applicable.

In the usual notation [2]) if P, Q, R, S, T, U be the components of stress; u, v, w the displacements at the point x, y, z; λ, μ the elastic constants; we have such equations as

$$P = \lambda \left(\frac{du}{dx} = \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right) + 2\mu \frac{du}{dx}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (1)$$

$$S = \mu \left(\frac{dw}{dy} + \frac{dv}{dz}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (2)$$

These hold when the material is at the standard temperature. If we suppose that the temperature is raised by θ and that no stresses are applied,

$$\frac{du}{dx} = \frac{dv}{dy} = \frac{dw}{dz} = \varkappa\theta,$$

while dw/dy &c. vanish. The stresses that would be needed to produce the same displacements without change of temperature are

$$P = Q = R = (3\lambda + 2\mu)\varkappa\theta,$$
$$S = T = U = 0.$$

Hence, so far as the principle of superposition holds good, we may write in general

$$P = \lambda \left(\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz}\right) + 2\mu \frac{du}{dx} - (3\lambda + 2\mu)\varkappa\theta, \quad \ldots \ldots (3)$$

$$S = \mu \left(\frac{dw}{dy} + \frac{dv}{dz}\right), \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (4)$$

with similar equations for Q, R, T, U.

If there be no bodily forces the equation of equilibrium is

$$\frac{dP}{dx} + \frac{dU}{dy} + \frac{dT}{dz} = 0, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (5)$$

---

[1]) Mess. of Math. vol. viii. p. 168 (1879).

[2]) See, for example, Love's 'Theory of Elasticity,' Cambridge University Press, 1892.

with two similar equations; or with use of (3) and (4)

$$(\lambda+\mu)\frac{d}{dx}\left(\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}\right)+\mu\nabla^2u-\gamma\frac{d\theta}{dx}=0, \quad \ldots\ldots (6)$$

if

$$\gamma=(3\lambda+2\mu)\alpha \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

One of the simplest cases that can be considered is that of a plate, bounded by infinite planes parallel to xy, and so heated that θ is a function of z only. If, further, θ be symmetrical with respect to the middle surface, the plate will remain unbent; and if the mean value of θ be zero, the various plane sections will remain unextended. Assuming, therefore, that u, v vanish while w is variable, we get from (3) and (4)

$$R=(\lambda+2\mu)\frac{dw}{dz}-\gamma\theta=0, \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

$$P=Q=\lambda\frac{dw}{dz}-\gamma\theta. \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

$$S=T=U=0 \ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

In (8) R is assumed to vanish, since no force is supposed to act upon the faces. From (8), (9)

$$P=Q=-\frac{2\mu\gamma\theta}{\lambda+2\mu} \ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

If the plate be examined in the polariscope by light traversing it in the direction of y, the double refraction, depending upon the difference between R and P, of which the former is zero, is represented simply by (11). Dark bars will be seen at places where $\theta=0$. If the direction of the light be across the plate, *i. e.* parallel to z, there is no tendency to double refraction, since everywhere $P=Q$.

In the above example where every layer parallel to xy remains unextended, the local alteration of temperature produces its full effect. But in general the circumstances are such that the plate is able to relieve itself to a considerable extent. A uniform elevation of temperature, for instance, would entail no stress. And again, a uniform temperature gradient, such as would finally establish itself if the two surfaces of the

plate were kept at fixed temperatures, is compensated by *bending* and entails no stress. In such cases before calculating the stress by (11) we must throw out the mean value of θ so as to make $\int P\,dz = 0$, and also such a term proportional to the distance from the middle surface as shall ensure that $\int Pz\,dz = 0$. Otherwise the edges of the plate could not be regarded as free from imposed stress in the form of a force or couple.

The assumption in (1), (2) that $u = v = 0$ is now replaced by

$$u = (\alpha + \beta z)\,x, \quad v = (\alpha + \beta z)\,y, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

and

$$w = w' - \tfrac{1}{2}\beta\,(x^2 + y^2), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12')$$

where w' is a function of z only. We find

$$R = (\lambda + 2\mu)\frac{dw'}{dz} + 2\lambda\,(\alpha + \beta z) - \gamma\theta, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

$$P = Q = \lambda\frac{dw'}{dz} + (2\lambda + 2\mu)\,(\alpha + \beta z) - \gamma\theta, \quad \ldots\ldots \quad (14)$$

$$S = T = U = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Since R is supposed to vanish, we get

$$P = Q = \frac{2\mu\gamma}{\lambda + 2\mu}\left[\frac{\alpha + \beta z}{\varkappa} - \theta\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

In (16) α and β are to be determined by the conditions

$$\int P\,dz = 0, \qquad \int Pz\,dz = 0;$$

or, which comes to the same, we are to reject from θ such linear terms as will leave

$$\int \theta\,dz = 0, \qquad \int \theta\,z\,dz = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

Since w' and θ are independent of x and y, the equations of equilibrium (5) are satisfied.

It is of interest to trace the influence of time upon the double refraction of the heated plate when light passes through it edgeways, *e. g.*

parallel to y. Initially θ may be supposed to be an arbitrary function of z, while the faces of the plate, say at 0 and c, are maintained at given temperatures. Ultimately the distribution of temperature is expressed by a linear function of z, say $H' + Kz$; and, as is known from FOURIER's theory, the distribution at time t may be expressed by

$$\theta = H' + Kz + \Sigma A_n e^{-p_n t} \sin \frac{n\pi z}{c}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (18)$$

where n is an integer and p_n, depending also upon the conductivity, is proportional to n^2. After a moderate interval the terms corresponding to the higher values of n become unimportant.

In the subsequent calculation it is convenient to take the origin of z in the middle surface, instead of as in (18) at one of the faces. Thus

$$\theta = H + Kz + A_1 e^{-p_1 t} \cos \frac{\pi z}{c} - A_3 e^{-p_3 t} \cos \frac{3\pi z}{c} + \ldots$$
$$- A_2 e^{-p_2 t} \sin \frac{2\pi z}{c} + A_4 e^{-p_4 t} \sin \frac{4\pi z}{c} - \ldots \quad \ldots\ldots (19)$$

If θ' represent the value of θ when reduced by the subtraction of the proper linear terms as already explained, we find

$$\theta' = A_1 e^{-p_1 t}\left(\cos \frac{\pi z}{c} - \frac{2}{\pi}\right) - A_3 e^{-p_3 t}\left(\cos \frac{3\pi z}{c} + \frac{2}{3\pi}\right) + \ldots$$
$$- A_2 e^{-p_2 t}\left(\sin \frac{2\pi z}{c} - \frac{6z}{\pi c}\right) + A_4 e^{-p_4 t}\left(\sin \frac{4\pi z}{c} + \frac{6z}{2\pi c}\right) - \ldots \quad (20)$$

After a moderate time the term in A_1 usually acquires the preponderance, and then $\theta' = 0$ when $\cos(\pi z/c) = 2/\pi$. When the plate is looked at edgeways in the polariscope, dark bars are seen where $z = \pm \cdot 280\, c$, c being the whole thickness of the plate.

As a particular case of (19), (20) let us suppose that the distribution of temperature is symmetrical, or that K vanishes as well as the coefficients of even suffix A_2, A_4, *&c.* H then represents the temperature at which the two faces are maintained, and (19) reduces to

$$\theta = H + A_1 e^{-p_1 t} \cos \frac{\pi z}{c} - A_3 e^{-p_3 t} \cos \frac{3\pi z}{c} + \ldots \quad \ldots (21)$$

If we suppose further that the initial temperature is uniform and equal to Θ, we find bij FOURIER's methods

$$A_1 = \frac{4}{\pi}(\Theta - H), \quad A_3 = \frac{4}{3\pi}(\Theta - H), \quad A_5 = \frac{4}{5\pi}(\Theta - H), \ldots \quad (22)$$

and

$$\frac{\pi}{4}\frac{\theta'}{\Theta - H} = e^{-p_1 t}\left(\cos\frac{\pi z}{c} - \frac{2}{\pi}\right) - \tfrac{1}{3}e^{-p_3 t}\left(\cos\frac{3\pi z}{c} + \frac{2}{3\pi}\right)$$
$$+ \tfrac{1}{5}e^{-p_5 t}\left(\cos\frac{5\pi z}{c} - \frac{2}{5\pi}\right) - \ldots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (23)$$

where also

$$p_3 = 9p_1, \qquad p_5 = 25p_1, \qquad \&c. \ldots\ldots\ldots\ldots (24)$$

At the middle surface, where $z = 0$, the right-hand member of (23) becomes

$$e^{-p_1 t}\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) - \tfrac{1}{3}e^{-9p_1 t}\left(1 + \frac{2}{3\pi}\right) + \ldots \quad \ldots\ldots (25)$$

Initially

$$(25) = 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \ldots\ldots\ldots - \frac{2}{\pi}\left(1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \ldots\right)$$
$$= \frac{\pi}{4} - \frac{2}{\pi}\cdot\frac{\pi^2}{8} = 0,$$

as was required. If we put $e^{-p_1 t} = T$, (25) may be written

$$T\left(1 - \frac{2}{\pi}\right) - \tfrac{1}{3}T^9\left(1 + \frac{2}{3\pi}\right) + \tfrac{1}{5}T^{25}\left(1 - \frac{2}{5\pi}\right) - \ldots; \quad (26)$$

and (26) may be tabulated as a function of T, and thence of t. It vanishes when $T = 1$ and when $T = 0$. The maximum value occurs when $T = {\cdot}747$. When T is less than this, which corresponds to an increased value of t, only the first two or three terms in (26) need be regarded. The above value of T gives

$$p_1 t = {\cdot}292,$$

and if, as for glass, the diffusivity for heat in C.G.S. measure be ·004, we get

$$T = \frac{\cdot 292 c^2}{\cdot 004 \pi^2} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (27)$$

Thus if a plate of glass be one centimetre thick, so that $c = 1$, the light seen in the polariscope at the centre of the thickness is a maximum about $7\frac{1}{2}$ seconds after heat is applied to the faces.

The following small table will give an idea of the relation between (26) and T.

T.	(26).	T.	(26).
0,0	0,0000	0,6	0,2139
0,1	0,0363	0,7	0,2381
0,2	0,0727	0,8	0,2371
0,3	0,1090	0,9	0,1823
0,4	0,1453	1,0	0,0000
0,5	0,1809		

In his paper above referred to Hopkinson considered the strains produced by unequal heating in a spherical mass, under the supposition that the temperature was everywhere the same at the same distance from the centre. A similar analysis applies in the two-dimensional problem, which is of greater interest from the present point of view. We suppose that everything is symmetrical with respect to an axis, taken as axis of z, and that θ is a function of r, equal to $\sqrt{(x^2 + y^2)}$, only. The displacements in the directions of z and r will be denoted by w and u; in the third direction, perpendicular, to z and r, there is supposed to be no displacement.

We may commence with the strictly two-dimensional case where $w = 0$ throughout. This implies a stress R whose magnitude is given by

$$R = \lambda\left(\frac{du}{dr} + \frac{u}{r}\right) - \gamma\theta, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (28)$$

in which

$$\frac{du}{dr} + \frac{u}{r} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (29)$$

represents the dilatation.

The other principal stresses operative radially and tangentially are

$$P=(\lambda+2\mu)\frac{du}{dr}+\lambda\frac{u}{r}-\gamma\theta, \ldots\ldots\ldots\ldots (30)$$

$$Q=\lambda\frac{du}{dr}+(\lambda+2\mu)\frac{u}{r}-\gamma\theta \ldots\ldots\ldots\ldots (31)$$

The equation of equilibrium, analogous to (5), is obtained by considering the stresses operative upon the polar element of area. It is

$$\frac{d(rP)}{dr}=Q \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (32)$$

Substituting from (30), (31), we get

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{du}{dr}-\frac{u}{r^2}=\frac{\gamma}{\lambda+2\mu}\frac{d\theta}{dr},$$

so that

$$\frac{du}{dr}+\frac{u}{r}=\frac{\gamma\theta}{\lambda+2\mu}+\alpha, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (33)$$

where α is an arbitrary constant. Integrating a second time we find

$$ru=\frac{\gamma}{\lambda+2\mu}\int_0^r\theta r\,dr+\tfrac{1}{2}\alpha r^2+\beta, \ldots\ldots\ldots\ldots (34)$$

in which, however, β must vanish, if the cylinder is complete through $r=0$. From (34)

$$P=(\lambda+\mu)\alpha-\frac{2\mu\gamma}{\lambda+2\mu}\frac{1}{r^2}\int_0^r\theta r\,dr, \ldots\ldots\ldots (35)$$

$$Q=(\lambda+\mu)\alpha-\frac{2\mu\gamma}{\lambda+2\mu}\frac{1}{r^2}\int_0^r\theta r\,dr-\frac{2\mu\gamma\theta}{\lambda+2\mu} \ldots (36)$$

and

$$P-Q=\frac{2\mu\gamma}{\lambda+2\mu}\left\{\theta-\frac{2}{r^2}\int_0^r\theta r\,dr\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots (37)$$

It is on $(P-Q)$ that the double refraction depends when light traverses the cylinder in a direction parallel to its axis.

In (35), (36), (37)

$$\frac{2}{r^2}\int_0^r \theta\, r\, dr$$

represents the mean temparature (above the standard) of the solid cylinder of radius r. It is to be remarked that the double refraction of the ray at r is independent of the values of θ beyond r, and also of any boundary-pressure. If θ increases (or decreases) continuously from the centre outwards, the double refraction never vanishes, and no dark circle is seen in the polariscope.

In the above solution if the cylinder is terminated by flat faces, we must imagine suitable forces R, given by (28), to be operative over the faces. The integral of these forces may be reduced to zero by allowing a suitable expansion parallel to the axis. Regarding dw/dz as a constant (not necessarily zero), independent of r and z, we have in place of (28)

$$R = \lambda\left(\frac{du}{dr} + \frac{u}{r}\right) + (\lambda + 2\mu)\frac{dw}{dz} - \gamma\theta \qquad \text{(38)}$$

The additions to P and Q are $\lambda\, dw/dz$, while $(P - Q)$ remains unchanged.

If the cylinder is long relatively to its diameter, the last state of things may be supposed to remain approximately unchanged, even though the terminal faces be free from applied force. In the neighbourhood of the ends there will be local disturbances, requiring a more elaborate analysis for their calculation, but the simple solution will apply to the greater part of the length.

The case of a thin plate whose faces are everywhere free from applied force is more difficult to treat in a rigorous manner, but the following is probably a sufficient account of the matter. By supposing $R = 0$ in (38) we get

$$(\lambda + 2\mu)\frac{dw}{dz} = \gamma\theta - \lambda\left(\frac{du}{dr} + \frac{u}{r}\right); \qquad \text{(39)}$$

and using this value of dw/dz,

$$P = \frac{2\lambda\mu}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{du}{dr} + \frac{u}{r}\right) + 2\mu\frac{du}{dr} - \frac{2\mu\gamma\theta}{\lambda + 2\mu}. \qquad \text{(40)}$$

$$Q = \frac{2\lambda\mu}{\lambda + 2\mu}\left(\frac{du}{dr} + \frac{u}{r}\right) + 2\mu\frac{u}{r} - \frac{2\mu\gamma\theta}{\lambda + 2\mu}. \qquad \text{(41)}$$

Comparing these with (30), (31), we see that the only difference is that λ and γ of those equations are now replaced by

$$\frac{2\lambda\mu}{\lambda+2\mu} \quad \text{and} \quad \frac{2\mu\gamma}{\lambda+2\mu}.$$

Hence, instead of (37), we should have

$$P-Q=\frac{\mu\gamma}{\lambda+\mu}\left\{\theta-\frac{2}{r^2}\int_0^r \theta\, r\, dr\right\}, \qquad (42)$$

and the same general conclusions follow.

In the preceding calculations we have supposed that the solid is free from stress at a uniform standard temperature when u, v, w vanish. In the case of unannealed glass, it would require a variable temperature to relieve the material from stress. To meet this, θ in the above equations would have to be reckoned from the variable temperature corresponding to the state of ease, rather than from a uniform standard temperature.

Some of the questions above considered are easily illustrated experimentally. A slab of glass about 8 cm. square and 1 cm. thick, polished upon opposite edges, when placed in the polariscope shows but little revival of light so long as the temperature is uniform. The contact of the hands with the two faces suffices to cause an almost instantaneous illumination, rising to a maximum at the middle of the thickness after a few seconds. Dark bands situated about halfway between the middle and the faces are a conspicuous feature. After about 30 or 40 seconds the light fades greatly, a result more rapidly attained if the hands be removed after 10 or 20 seconds' contact. In the earlier stages of the heating the outside layers are the warmer, and being prevented from expanding fully are in a condition of *compression*. The inner layers at the same time are in tension, a conclusion that may be verified by interposition of another piece of glass, of which the mechanical condition is known, and of which the effect may be either an augmentation or a diminution of the light.

An examination in the polariscope of the so-called *toughened* glass, introduced a few years ago, is interesting. It was understood to be prepared by a sudden cooling in oil while still plastic with heat. When it

is examined through the thickness of the sheet, a great want of uniformity is manifested. In spite of the shortness of the distance traversed, there is in places considerable revival of light with intermediate irregularly disposed dark bands. The course of these bands is altered when by fracture any part is relieved from the constraining influence of neighbouring parts. To make an examination by light transmitted edgewise it was necessary to immerse the glass in a liquid of nearly equal refractivity (benzole with a little bisulphide of carbon) contained in a small tank. The width, traversed by the light, was about 1 cm. In this way, and with the aid of a magnifier, the condition of the various layers could be well made out. The dark bands of no double refraction seemed to be nearer to the faces than according to the calculation made above, but the whole thickness is so small that this observation is scarcely to be relied upon. The interior was in a state of tension, and the double refraction was nearly sufficient at the middle to give the yellow or brown of the first order. By the action of hydrofluoric acid on the lower end of one of the strips the outermost layers were dissolved away. This caused a drawing together of the dark bands towards the middle, and though a good deal remained the light was much reduced.

The cause of the *toughening* has been sought in a special crystalline condition due to the sudden cooling. There may be something of this nature; but it would seem that most of the peculiarities manifested may be explained by reference to the known condition of stress. The fracture of glass is usually due to bending, and the failure occurs at the surface which is under tension. If, initially, the superficial layers are under strong compression, a degree of bending may be harmless which otherwise would cause fatal results. It seems possible also that the superficial compression may be the explanation of the special hardness observed.

A short length of glass rod in its natural imperfectly annealed condition may be used to illustrate symmetrical stress. The ends may be ground, and either polished or provided with cover-glasses cemented with Canada balsam. In the specimen examined by me the colours varied from the black of the first order on the axis to the red of the second order near the surface. The length of the cylinder was 1.6 cm. and the diameter 1.8 cm.

RÉFLEXIONS AU SUJET DE L'UNIVERS ET DES LOIS NATURELLES

PAR

H. PELLAT.

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

C'est après bien des hésitations que je publie ces quelques réflexions sur l'Univers et les lois naturelles; c'est surtout le désir que j'ai de contribuer pour ma faible part au monument d'admiration des savants pour les travaux de M. LORENTZ, qui m'a engagé à le faire. Je sais que quelque serré que paraisse un raisonnement à son auteur, une erreur se glisse facilement dans des considérations d'un ordre aussi général. Mais cet article, n'eût il d'autres effets que de ramener l'attention sur une question certainement d'un haut intérêt philosophique et de provoquer une réfutation, ne serait pas tout à fait inutile.

Les conséquences de la dégradation de l'énergie dans un système isolé, indiquées par lord KELVIN [1]) et développées surtout par HELMHOLTZ [2]), sont aujourd'hui bien connues et en quelque sorte classiques. Je me permettrai pourtant de les rappeler brièvement pour l'intelligence de ce qui va suivre.

Un système soustrait à toute action extérieure possède une quantité d'énergie invariable; mais la forme de l'énergie se modifie sans cesse par suite des phénomènes, de toute nature, dont le système est le siège. Or, ces modifications ne se font pas dans un sens quelconque: elles se font toujours dans le sens où l'entropie du système augmente, et tendent

---

[1]) On a universal Tendency in Nature to the dissipation of mechanical Energy (Phil. Mag. 4e série, vol. IV, pag. 304—1852).

[2]) Ueber die Wechselwirkung der Naturkräfte (Königsberg — 1854).

à rapprocher le système d'un état final où toute l'énergie se trouve sous forme de chaleur sur des corps à même température, où aucune transformation d'énergie et, par conséquent, aucun phénomène perceptible ne peut plus se produire.

Appliquées à l'Univers, considéré comme un vaste système, mais fini en matière et, par conséquent, en énergie, sur lequel rien n'agit puisque, par définition, rien ne lui est extérieur dans le monde matériel, ces considérations font prévoir la fin du monde vivant, dans le sens habituel du mot.

Mais, au lieu de développer les conséquences de la dégradation de l'énergie en regardant ce qui arrivera dans les âges futurs, reportons notre pensée sur ce qui a eu lieu dans le passé en considérant toujours l'Univers comme fini en matière et en énergie.

Puisqu'en suivant le cours des temps l'énergie est de moins en moins différenciée et l'entropie de plus en plus grande, en remontant le cours des temps nous trouvons l'énergie de plus en plus différenciée et l'entropie de plus en plus faible dans l'Univers. Mais la différenciation de l'énergie, ou la diminution de l'entropie, a une limite; car, dans un système fini, l'énergie ne peut être indéfiniment différenciée, l'entropie ne peut décroître au delà de toute limite. Désignons par x l'époque à laquelle l'entropie avait sa valeur minimum, et remarquons tout de suite que cette époque x ne peut être infiniment éloignée de nos jours, car il faudrait pour cela que la vitesse de dégradation de l'énergie ou d'augmentation de l'entropie tendît vers zéro à mesure que nous considérons des époques plus éloignées dans le passé; or, bien au contraire, la vitesse de dégradation de l'énergie ne peut aller qu'en augmentant, en moyenne, par le fait même que les énergies sont plus différenciées (plus les températures sont différentes, plus est rapide le passage d'une quantité de chaleur d'un corps à l'autre; plus l'énergie cinétique est considérable, plus est grande la transformation de cette énergie en chaleur par les frottements ou les chocs, etc.). Nous reviendrons pourtant sur ce point un peu plus loin. Dès lors, nous aboutissons à une impasse; car avant cette époque x que se passait-il? D'une part la loi de la dégradation de l'énergie veut que la différenciation de l'énergie soit plus grande qu'à l'époque x, c'est-à-dire que l'entropie soit moindre, d'autre part c'est impossible puisqu'à l'époque x la différenciation de l'énergie était maximum, l'entropie minimum. Nous ne pouvons sortir de cette impasse qu'en admettant : soit, qu'avant l'époque x la loi de la dégradation de l'énergie

n'existait pas, c'est-à-dire que les lois naturelles ont été modifiées, ce qui équivaut à une création; soit, que l'Univers est indéfini en matière et en énergie, puisque notre raisonnement ne s'applique qu'à un Univers fini.

Je crois bon maintenant de revenir sur la vitesse de variation de l'entropie. Nous connaissons des systèmes très riches en énergie chimique, qui pourtant nous semblent rester indéfinement dans le même état tant qu'une petite quantité de chaleur venue de l'extérieur ou un choc ne détermine les réactions chimiques et le commencement des transformations de l'énergie, tel un baril de poudre, telle une torpille chargée. Peut-on, pour échapper aux conclusions indiquées ci-dessus, imaginer que l'Univers a été primitivement constitué par quelque chose d'analogue à ces systèmes, qu'il est resté endormi pendant une éternité jusqu'à ce qu'un choc, à une époque séparée de nos jours par un temps fini, ait déterminé le commencement de la série de transformations que nous observons aujourd'hui? Il faudrait, au moins, imaginer plusieurs systèmes de ce genre doués de mouvement et, pour que le choc ne se produise qu'au bout d'un temps infini, il faudrait imaginer que primitivement plusieurs de ces systèmes étaient à une distance infinie les uns des autres. En outre, pour que la probabilité d'un choc, dans ces conditions, ne soit pas infiniment faible, il faut encore admettre que ces systèmes étaient en nombre infini et remplissaient un espace infini. Nous sommes ainsi ramenés aux conclusions indiquées ci-dessus.

En résumé, pour l'Univers, l'infini dans le temps entraîne l'infini dans l'espace; si l'Univers est fini en matière et en énergie, il a été créé ou, du moins, les lois dites naturelles ont été modifiées à une époque séparée de nos jours par un temps fini.

REACTION VELOCITY AND SOLUBILITY

BY

WILDER D. BANCROFT.

The influence of the solvent on reaction velocity has hitherto been considered chiefly as a matter of viscosity. The recent experiments of Buchböck have demonstrated that viscosity is one of the factors. It cannot, however, be the sole factor; otherwise the order of the solvents would be the same for all reactions, which is well-known not to be the case. The object of this paper is to call attention to another factor, the solubility.

Let us consider a monomolecular reversible reaction in a so-called indifferent solvent. We shall have equilibrium when

$$k_1 \ c_1 = k_2 \ c_2 \qquad (1)$$

and the expression for the reaction velocity at any moment will be

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1}{A} c_1 - \frac{k_2}{A} c_2. \qquad (2)$$

In equation (1) k_1 and k_2 are the integration constants in the expressions for the chemical potentials in the solvent under consideration, and are defined by the equations

$$\frac{\mu_1}{RT} = \log k_1 + \log c_1 \qquad (3)$$

$$\frac{\mu_2}{RT} = \log k_2 + \log c_2. \qquad (4)$$

The reaction velocity constants are proportional to the equilibrium constants and the proportionality constant is represented by A in equation (2). This factor A contains the effect due to viscosity and other as yet unclassified causes. Let us now change the solvent, the new solvent by definition to be one in which the first substance is less soluble and the second more soluble. This means that, for the same concentration, the chemical potential of the first substance is higher and of the second lower. In other words, k_1 in equation (3) is to be replaced by the larger value k'_1 and k_2 in equation (4) by the smaller value k'_2. The equilibrium will be displaced to the side of the second substance for we shall have equilibrium when

$$k'_1 \, c_1 = k'_2 \, c_2. \tag{5}$$

If the change of the solvent introduces no disturbing elements other than the change of solubility, the reaction velocity at any moment will be

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k'_1}{A} c_1 - \frac{k'_2}{A} c_2 \tag{6}$$

We thus see that a decrease in the solubility of one of the reacting substances tends to increase the rate at which the other is formed.

It does not necessarily follow that the actual reaction velocity will be increased in any concrete case, because it is extremely improbable that the change of solubility will be the only change produced by substituting a new solvent. It is quite conceivable that there might be an increase in the factor A which would more than counterbalance [1] the changes in k_1 and k_2. This would merely show what we already know, that the relative solubility is not the only factor in determining reaction velocity coefficients and does not affect the validity of the proof that the reaction velocity coefficient varies in a perfectly definite way with the solubility of the reacting substances.

Since a monomolecular reaction running one way differs from the

[1]) Benzaldoxime in benzene solution would appear to be an instance of this.

case we have just considered, in that the reverse reaction is negligible, we may write

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1}{A} c_1 \quad \text{and} \quad \frac{dc}{dt} = \frac{k'_1}{A} c_1 \tag{7}$$

Since k'_1 is larger than k_1, there is an increase of reaction velocity in this case as well, subject as before to possible changes in the value of A. The same relation will also hold for reactions of a higher order, though here there may be the further complication of an increase in the solubility of some of the reacting substances and a decrease in the solubility of others.

Cornell University,
September 1, 1900.

SUR LES RÉSISTANCES ÉLECTRIQUES DES MÉTAUX PURS

PAR

EDM. VAN AUBEL.

Les résistivités électriques des métaux purs, à diverses températures, ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Les valeurs des résistivités spécifiques à 0° C. et des coefficients de variation de la résistivité avec la température sont très différentes pour un même métal, d'un physicien à l'autre. Les divergences peuvent être attribuées: 1°. aux impuretés contenues dans les produits étudiés, car un métal absolument pur est une grande rareté; 2°. à la structure moléculaire des échantillons examinés. On sait, en effet, que les diverses actions mécaniques, par exemple, modifient la résistivité, souvent d'une façon très notable.

Parmi les nombreux mémoires publiés sur cette question, ceux de MATTHIESSEN et ceux de JAMES DEWAR et J. A. FLEMING [1]) renferment un très grand nombre de résultats et les valeurs obtenues par ces savants servent généralement comme termes de comparaison.

Depuis l'époque où MATTHIESSEN a publié ses recherches, les méthodes chimiques de préparation des métaux, à l'état pur, ont été beaucoup perfectionnées. MM. JAMES DEWAR et J. A. FLEMING ont fait leurs mesures entre des limites de température plus étendues (— 197° à + 192°) et se sont attachés à opérer sur des produits autant que possible purs.

---

[1]) *Philosophical Magazine*, 5e série, volume 34, page 326; 1892. — volume 36, page 271; 1893. — volume 45, page 525; 1898.

Le but du travail actuel est d'examiner les résultats obtenus par les deux savants anglais pour l'étain, le cadmium et le nickel.

1°. *Etain.*

Dans leur mémoire publié en 1892 [1]), MM. James Dewar et J. A. Fleming ont donné les résultats des mesures faites sur un fil d'étain pur. Voici les valeurs des résistivités qui ont été obtenues, en microhms-centimètre, aux diverses températures.

Fil d'étain pur, étiré.

Températures.	Résistivités.
— 182° C.	2,553
— 100° „	5,671
— 80° „	6,681
+ 0°,8 „	9,609
+ 20° „	10,473
+ 99°,3 „	13,837

Dans leur deuxième mémoire [2]), les mêmes savants ont repris cette étude. Ils font remarquer que l'étain est un des métaux les plus faciles à obtenir à l'état pur. Dans ces expériences l'étain granulé très pur a été fondu dans un creuset en porcelaine et ensuite comprimé à chaud, dans une presse en acier, de façon à réaliser un fil.

Le tableau suivant renferme les résultats.

[1]) Loco citato, page 331.
[2]) Loco citato, 1893, page 292.

Fil d'étain pur, comprimé à chaud.

Températures.	Résistivités.
— 182°,97 C. [1]	3,399
— 78°,04 „ [1]	8,788
— 42°,40 „ [1]	10,667
+ 1°,0 „	13,100
+ 12°,70 „	13,734
+ 18°,75 „	14,136
+ 52°,10 „	15,984
+ 91°,45 „	18,301

Ainsi, la résistivité de l'étain est 9,609 microhms-centimètre à 0°,8 C, en 1892, et 13,100 microhms-centimètre à 1°,0 C., en 1893! Il convient de ne pas oublier cependant que les deux fils d'étain ont été préparés de façons différentes.

2°. *Cadmium.*

MM. James Dewar et J. A. Fleming [2]) ont trouvé, pour un fil de cadmium pur étiré:

résistivité à 0° C. = 10,023 microhms-centimètre,
coefficient moyen de température, entre 0° et 100° C. = 0,00419.

Au contraire, d'après Benoit [3]), la résistance électrique spécifique de ce métal pur, écroui, est 6,85 microhms-centimètre et la variation avec la température s'exprime par $R_t = R_o\ (1 + 0{,}004264\ t + 0{,}000001765\ t^2)$. Ce dernier résultat donne, pour le coefficient moyen de température entre 0° et 100° C., : 0,004440.

[1]) Voir J. D. Hamilton Dickson, *Philosophical Magazine*, 5e série, volume 45, page 527; 1898.

[2]) *Philosophical Magazine*, 5e série, volume 36, page 294; 1893.

[3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, Paris, tome 76, page 345; 1873.

3°. *Nickel.*

A. Matthiessen et C. Vogt [1]) ont mesuré la résistivité électrique du nickel en fil, qui leur avait été remis par le Professeur Wöhler et avait été préparé, à l'état pur, par Deville. Ils ont conclu que le métal étudié était impur et ont attribué au nickel pur la conductibilité électrique suivante à 0° C.:

argent	100
nickel	13,11.

Il en résulte que la résistivité spécifique du nickel à 0° C. est 12,357 microhms-centimètre [2]).

James Dewar et J. A. Fleming ont étudié le nickel, dans leurs mémoires publiés en 1892 et 1893 [3]). Tout d'abord, ils font remarquer que le seul produit parfaitement pur qu'ils ont pu obtenir avait été préparé, à l'aide du nickel-carbonyle, par Monsieur Mond, en faisant passer de la vapeur de nickel-carbonyle à travers un tube de verre chauffé. Ce nickel ne peut être étiré en fil; aussi on a découpé, au tour, sur le tube, une spirale très fine de métal, qui a servi de résistance électrique.

Dans le travail publié en 1892, James Dewar et J. A. Fleming attribuent à ce nickel pur les résistivités suivantes:

à 1°,2,	12,350	microhms-centimètre,
à 20°	13,494	idem
à 94°,5,	18,913	idem,

d'où l'on déduit, pour le coefficient de température, 0,004931 entre + 1°,2 et + 20°, et 0,005696 entre + 1°,2 et + 94°,5. En 1893, ils donnent pour le nickel pur, préparé de même, les résultats suivants:

résistivité	à 1°,3	12,402	microhms-centimètre,
„	à 18°,7	14,653	„ „
„	à 90°,35	19,419	„ „

[1]) Poggendorff's *Annalen der Physik*, tome 118, page 444; 1863.

[2]) J. A. Fleming, *Proceedings of the Royal Society*, London, vol. LXVI, p. 57; 1900.

[3]) *Philosophical Magazine*, 5e série, volume 34, page 331; 1892. — volume 36, p. 291; 1893.

Nickel (en 1893).

?

Nickel (en 1892).

Résistances électriques.

0°C

Températures

94°,5

qui permettent d'obtenir pour le coefficient de température entre 1°,3 et 18°,7 : + 0,01043, valeur extrêmement élevée, et, pour le même coefficient entre 1°,3 et 90°,35 : + 0,00635 [1]). Les deux travaux de MM. JAMES DEWAR et J. A. FLEMING conduisent donc à des valeurs assez concordantes pour la résistivité à 1°,2 (ou 1°,3), mais les coefficients de température entre 1° et 20° sont bien différents.

Les courbes représentent les résultats des mesures de résistivités, faites à diverses températures sur le nickel, respectivement en 1892 et en 1893; on remarquera combien l'écart est grand à 19° et à 90°. J. A. FLEMING a publié plus récemment [2]) un mémoire sur la résistivité électrique du nickel. L'auteur fait remarquer que les tubes de nickel obtenus au moyen du tétracarbonyle sont trop cassants pour être étirés en fil, et que la fusion du produit en altérerait certainement la pureté. Pour ces raisons, il a mesuré antérieurement la résistance d'une spirale, qui pouvait convenir pour l'étude de la variation de la résistivité avec la température [3]), mais n'était pas de dimensions suffisamment uniformes, pour permettre un calcul de la résistivité spécifique [4]). Dans son nouveau travail, le savant électricien examine un échantillon de nickel préparé par Mr. J. W. SWAN, F. R. S., en électrolysant une solution chaude de chlorure de nickel purifié avec très grand soin. Le métal déposé a été étiré à travers une filière et recuit dans une atmosphère d'hydrogène. Le fil de nickel ainsi préparé est aussi mou que s'il était en argent. Il a été soudé à des fils de cuivre épais et enroulé sur un cadre d'une nature convenable, pour être immergé dans l'air liquide.

Le Professeur J. A. FLEMING a obtenu pour la résistivité à 0° C. de ce nickel électrolytique 6,935 microhms-centimètre et un coefficient de température, entre 0° et 100°, égal à 0,00618. Il ajoute:

---

[1]) Les auteurs donnent: + 0,00622, entre 0° et 100°.

[2]) *Proceedings of the Royal Society*, London, volume LXVI, page 50; 1900.

[3]) Voir cependant la valeur du coefficient de température entre 1°,3 et 18°,7, trouvé par les deux savants anglais en 1893, et les divergences entre les coefficients de température, obtenus en 1892 et 1893.

[4]) „Accordingly, the nickel tube was cut up in the lathe into a spiral, and a resistance coil formed with it which could be used for taking the resistivity ratios at different temperatures, but which was not sufficiently uniform in dimensions to permit its volume-resistivity to be calculated". (Extrait du travail de J. A. FLEMING, publié en 1900, Loco citato, page 51).

„The above observations indicate that this electrolytic nickel as prepared by Mr. Swan, has an exceedingly different and much lower resistivity than that employed for test by Matthiessen thirty-five years ago.

„The value of the mean temperature-coefficient of the nickel used in „the experiments of Fleming and Dewar in 1893, and prepared by Dr. „Ludwig Mond, was 0,00622 (Philosophical Magazine, September „1893) between 0° C and 100° C. It is clear therefore that some extraordinary electrical difference exists between nickel as it can now be „produced electrolytically and nickel as it was produced by Matthiessen for his experiments.

„It would be interesting to ascertain if any specimen of nickel known „to have been used by Matthiessen for his experiments still exists, and „if so, to discover the nature of the impurity (if impurity was present), „or at least the physical difference, which caused his nickel to have nearly „double the electrical resistivity of that which can now be „produced. [1])

J. A. Fleming se contente donc de constater que le coefficient de température entre 0° et 100° C. du nickel étudié par lui et James Dewar, en 1893, et celui du métal examiné par lui, en 1900, sont très voisins. Mais il ne pousse pas plus loin la comparaison entre ses résultats actuels et ceux qu'il a donnés dans les mémoires publiés, en 1892 et 1893, en collaboration avec James Dewar.

Le tableau suivant, déduit de mes calculs, nous permettra de faire ce parallèle.

	Résistivités en microhms-centimètre.	Coefficients de température.		
Nickel provenant du nickel-carbonyle. (Dewar et Fleming, Loco citato, 1892),	12,350 à 1°,2		0,004931 entre 1°,2 et 20°	0,005696 entre 1°,2 et 94,5
Nickel provenant du nickel-carbonyle. (Dewar et Fleming, Loco citato, 1893).	12,402 à 1°,3	0,0298 entre −182°,97 et 1°,35	0,01043 entre 1°,3 et 18°,7	0,00635 entre 1°,3 et 90°,35
Nickel électrolytique (Fleming, Loco citato, 1900).	6,935 à 0°	0,02074 entre —182°,5 et 2°,35	0,00583 entre 2°,35 et 21°,3	0,00618 entre 0° et 100°

[1]) J. A. Fleming, Loco citato, page 54; 1900.

Les valeurs des résistivités spécifiques ne sont pas seulement fort différentes; les coefficients de température sont aussi très variables d'un échantillon à l'autre, bien que J. A. FLEMING considère les spirales de nickel de 1892 et 1893, comme pouvant convenir pour l'étude de l'influence de la température.

Les écarts si grands entre les divers résultats de J. A. FLEMING et JAMES DEWAR que j'ai signalés, antérieurement pour le bismuth [1]) et maintenant pour l'étain et le nickel, me paraissent montrer qu'il est au moins imprudent de faire les mesures avec un fil qui, enroulé sur un cadre, est soumis à de grandes variations de température. Il serait préférable de se servir de fils rectilignes.

Quoiqu'il en soit, de nouvelles recherches me semblent nécessaires pour établir les résistivités électriques de ces métaux et l'on est, peut être, même en droit de se demander si les divergences signalées ici ne sont pas de nature à mettre en doute la conclusion principale des travaux de JAMES DEWAR et J. A. FLEMING, à savoir que la résistance électrique de tous les métaux purs tend vers zéro, quand on s'approche du zéro absolu des températures. [2]) D'ailleurs cette conclusion ne paraît pas justifiée, car la résistance électrique du platine, de l'argent, du cuivre et du fer devrait s'annuler, respectivement aux températures —258, —248, 4, —223 et —223 degrés. [3])

---

[1]) *Archives des sciences physiques et naturelles*, Genève, 4e période, tome 4; 1897.

[2]) On sait que la chaleur spécifique des métaux purs ne tend pas vers zéro, quand on s'approche du zéro absolu des températures. (Voir W. A. TILDEN, *Proceedings of the Royal Society*, London, volume LXVI, N° 428, page 246, note; 14 avril 1900. — et U. BEHN, DRUDE's *Annalen der Physik*, 4e série, tome 1, page 265; 1900).

[3]) B. DESSAU, Neuere Untersuchungen über verflüssigte Gase und tiefe Temperaturen, *Physikalische Zeitschrift*, deuxième année, numéro 3, page 41; 20 octobre 1900.

ALLGEMEINE PRINCIPIEN FÜR DIE MECHANIK DES AETHERS

VON

JULIUS FARKAS.

Die wissenschaftliche Behandlung der Mechanik hat noch nicht jene Allgemeinheit erreicht, welche dem Gegenstande gebührt. Nach verschiedenen Richtungen ist eine Erweiterung möglich, und wenn eine solche sich schon in dem Bereiche der ponderablen Materie als nützlich erweist, so wird sie unbedingt nothwendig für Betrachtungen, welche auf den Aether Bezug haben, namentlich für die mechanische Interpretation der Erscheinungen, welche in unserer Auffassung die Annahme des Aethers erzwungen haben.

Ich beabsichtige hier, auf drei verschiedene Arten der Verallgemeinerung hin zu weisen. Alle drei knüpfen sich an das Princip der virtuellen Verschiebungen. Und zwar verstehe ich unter diesem Princip nicht das specielle Gleichheits-Princip, sondern das zuerst von Fourier, und dann später von Gauss formulirte Ungleichheits-Princip. Letzteres hat schon in seiner ursprünglichen Beschaffenheit den Vorzug gegenüber dem ersteren, dass es, wenn die virtuellen Verschiebungen Ungleichungen unterworfen sind, ausser der bestimmten Gleichungen der Ruhe oder der Bewegung, auch bestimmte Ungleichungen liefert: und zwar bildet für die Ruhe, das System der bestimmten Gleichungen und Ungleichungen die nothwendigen und hinreichenden Bedingungen der Ruhe, während für die Bewegung, das System der bestimmten Gleichungen zur Beschreibung der Bewegung dient, und das System der bestimmten Ungleichungen die nothwendigen und hinreichenden Be-

dingungen dafür liefert, dass die Bewegung thatsächlich den Gleichungen gemäss vor sich geht.

a) In der Regel besitzt aber das Ungleichheits-Princip eben so, wie das Gleichheits-Princip, in seiner ursprünglichen Conception nur dann einen annehmbaren Sinn, wenn kein Widerstand des umgebenden Mediums, und keine Reibung vorhanden ist, denn der Begriff der freien Kräfte haftet an der Abstraction des Zwanges, womit die Abstraction der vom Zwange herrührenden Modification des Widerstandes des umgebenden Mediums und die Abstraction der vom Zwange bedingten Reibung in der Regel untrennbar verbunden ist. In Capitel I werde ich das Ungleichheits-Princip in der Weise erweitern, dass sich dasselbe auch auf das Vorhandensein dieser beiden Zubehöre des Zwanges erstreckt.

b) Eine andere Erweiterung (in Capitel II) bezieht sich auf die analytische Definition des Zwanges. Es wird gewöhnlich angenommen, dass der Zwang sich immer durch ein einziges System von homogenen linearen Relationen — Gleichungen und Ungleichungen — zwischen den Componenten der virtuellen Verschiebungen ausdrücken lässt. Durch diese Annahme erleidet aber der Inhalt der Mechanik eine Einschränkung. Es können sogar ziemlich einfache Fälle bezeichnet werden, in welchen zu der Bestimmung der virtuellen Verschiebungen ein einziges System von homogenen linearen Relationen nicht genügt.

c) Die Ausführungen in den zwei ersten Paragraphen stützen sich auf die Voraussetzung getrennter Massenpunkte. In Capitel III wird der Uebergang zur stetigen Raumerfüllung vollzogen, und auf diese Weise dem Vorstellungs- und Folgerungs-Gebiete der Infinitesimalanalyse der Eingang eröffnet. In Verbindung damit steht eine dritte Erweiterung, welche die Zusammensetzung der Körper aus Bestandtheilen, die verschiedenen freien Kräften und verschiedenen Zwängen gehorchen betrifft. Es wird nämlich die Annahme zugelassen, dass zwischen diesen Bestandtheilen im Allgemeinen Umwandlungen von Statten gehen, wie durch Veränderungen des Aggregatzustandes, durch allotropische Modificationen, durch chemische Processe u. s. w. Hiermit wird eine besondere Art der Veränderlichkeit des Zwanges eingeführt, und die sogenannte Continuitäts-Gleichung verallgemeinert.

d) In Capitel IV wird die Hypothese zugelassen, dass in einem unabhängigen Massen-Systeme bei gewissen Lagen der Coordinaten-Axen gar keine freien Kräfte obwalten, und werden Anweisungen zur Anwendung auf die Mechanik des Aethers aufgezählt.

I.

§ 1) Auf den Massen-Punkt $m(x, y, z)$ soll die freie Kraft (X, Y, Z) und die Widerstands-Kraft (X', Y', Z') wirken, so dass $m\ddot{x} = X + X'$ u. s. w., also für ganz willkürliche elementare Verschiebungen $(\overline{\delta x}, \overline{\delta y}, \overline{\delta z})$, und für ein aus n Massen-Punkten bestehendes Massen-System

$$\overset{(n)}{\Sigma} [(m\ddot{x} - X)\,\overline{\delta x} + . + .] = \overset{(n)}{\Sigma} (X'\,\overline{\delta x} + . + .)$$

oder in anderer Bezeichnung:

$$(1) \qquad \sum_{i=1}^{i=3n} (m_i \ddot{p}_i - P_i)\,\overline{\delta p_i} = \sum_{i=1}^{i=3n} P_i'\,\overline{\delta p_i}$$

Die virtuellen Verschiebungen (δp) d. h. $(\delta x, \delta y, \delta z)$ sollen durch die Relationen gegeben werden:

$$(2) \begin{cases} \sum_{i=1}^{i=3n} A_{1i}\,\delta p_i \equiv \alpha_1 = 0,\ \sum_{i=1}^{i=3n} A_{2i}\,\delta p_i \equiv \alpha_2 = 0, \ldots, \sum_{i=1}^{i=2n} A_{li}\,\delta p_i \equiv \alpha_l = 0, \\ \sum_{i=1}^{i=3n} B_{1i}\,\delta p_i \equiv \beta_1 \geqq 0,\ \sum_{i=1}^{i=3n} B_{2i}\,\delta p_i \equiv \beta_2 \geqq 0, \ldots\ldots \end{cases}$$

Die Kräfte (P') d. h. (X', Y', Z') sollen nun derart in zwei Componenten (Π) und $(\mathfrak{P})$ d. h. $(\Xi, \mathrm{H}, \mathrm{Z})$ und $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})$ zerlegt werden, dass für die ersteren

$$(3) \qquad \sum_{i=1}^{i=3n} \Pi_i\,\delta p_i \geqq 0$$

sei, und dass die letzteren mit veränderten Vorzeichen den Relationen der virtuellen Verschiebungen genügen:

$$(4) \qquad -\sum_{i=1}^{i=3n} A_{1i}\,\mathfrak{P}_i = 0, \text{ u. s. w.}, \quad -\sum_{i=1}^{i=3n} B_{1i}\,\mathfrak{P}_i \geqq 0, \text{ u. s. w.}$$

Diese Zerlegung ist immer möglich.

1. Für den Beweis dieser Behauptung setze ich voraus erstens, dass eine jede Gleichung in (2) unabhängig ist von den übrigen Gleichungen, zweitens, dass aus den Ungleichungen in (2) nicht eine Ungleichung

gefolgert werden kann, deren linke Seite identisch verschwindet, oder durch die linken Seiten der Gleichungen ausgedrückt werden kann. Die Relationen (2) können immer auf eine dieser Voraussetzung entsprechende Form gebracht werden. Denn aus Ungleichungen können bloss durch Addition mit nicht negativen Multiplicatoren andere lineare homogene Relationen gefolgert werden (Math. und Naturw. Berichte aus Ungarn. XVI. 7.); ist aber identisch:

$$(*) \qquad \mu_1 \beta_1 + \mu_2 \beta_2 + \ldots \equiv 0, (\mu_1 \geqq 0, \mu_2 \geqq 0, \ldots),$$

und ist dabei insbesondere $\mu_1 > 0$, so folgt dass $-\beta_1 \geqq 0$, da aber nach (2), $\beta_1 \geqq 0$, so ist $\beta_1 = 0$, also kann an Stelle der Ungleichung $\beta_1 \geqq 0$ die Gleichung $\beta_1 = 0$ in (2) geschrieben werden. Auf diese Weise kann man erreichen, dass aus den linken Seiten der Ungleichungen Identitäten, wie (*), nicht mehr gebildet werden können. Ist aber identisch:

$$\mu_1 \beta_1 + \mu_2 \beta_2 + \ldots \equiv \lambda_1 \alpha_1 + \lambda_2 \alpha_2 + \ldots + \lambda_l \alpha_l, (\mu_1 \geqq 0, \mu_2 \geqq 0, \ldots),$$

so hat man in Folge der Gleichungen: $\mu_1 \beta_1 + \mu_2 \beta_2 + \ldots = 0$, also wenn insbesondere $\mu_1 > 0$, so kommt wiederum $\beta_1 = 0$, u. s. w.

Um nun den gedachten Beweis zu liefern, beachten wir, dass die Ungleichung (3) für alle Lösungen des Systems (2) bestehen muss. Hieraus ergeben sich für die Componenten Π die Ausdrücke:

$$(5) \qquad \Pi_i = \sum_{k=1}^{k=l} A_{ki} \lambda_k + \sum_{k=1}^{k=\ldots} B_{ki} \mu_k, (\mu_k \geqq 0, i = 1, 2, \ldots, 3n).$$

Da $\Pi_i = P' - \mathfrak{P}$, so ist also zu beweisen, dass die Componenten $\mathfrak{P}$ ausser den Relationen (4) auch noch den folgenden Genüge leisten können:

$$(6) - \mathfrak{P}_i = - P'_i + \sum_{k=1}^{k=l} A_{ki} \lambda_k + \sum_{k=1}^{k=\ldots} B_{ki} \mu_k, (\mu_k \geqq 0, i = 1, 2, \ldots, 3n).$$

Setzt man diese Ausdrücke in (4) ein, so erhält man Relationen für die Multiplicatoren λ und für die nicht negativen Multiplicatoren μ, und es ist noch zu zeigen, dass diese Multiplicatoren Werthe erhalten können, durch welche diese Relationen befriedigt werden.

Setzen wir:

$$(7)\ \sum_{i=1}^{i=3n} A_{ki} A_{hi} = (AA)_{kh}, \sum_{i=1}^{i=3n} A_{ki} B_{hi} = (AB)_{kh} = (BA)_{hk}, \sum_{i=1}^{i=3n} B_{ki} B_{hi} = (BB)_{kh},$$

so verwandeln sich die Relationen (4) nach der gedachten Substitution in

$$(8) \left\{ \begin{array}{l} L_h + (AA)_{h1}\lambda_1 + (AA)_{h2}\lambda_2 + \ldots + (AA)_{hl}\lambda_l + \\ \qquad + (AB)_{h1}\mu_1 + (AB)_{h2}\mu_2 + \ldots = 0, \\ M_k + (AB)_{1k}\lambda_1 + (AB)_{2k}\lambda_2 + \ldots + (AB)_{lk}\lambda_l + \\ \qquad + (BB_{1k}\mu_1 + (BB)_{2k}\mu_2 + \ldots \geqq 0, \\ \qquad \mu_1 \geqq 0, \mu_2 \geqq 0, \ldots \\ \qquad (h = 1, 2, \ldots, l, k = 1, 2, \ldots) \end{array} \right.$$

wo die Glieder L_h und M_k von den Multiplicatoren λ und μ unabhängig sind. Nun können die Multiplicatoren λ als Functionen der Multiplicatoren μ aus dem Systeme der Gleichungen berechnet werden, da die Determinante dieses Systems in Bezug auf die Unbestimmten λ nicht verschwindet (1!). Diese Multiplicatoren λ sind vorläufig keinen Beschränkungen unterworfen. Berechnet man daher dieselben aus den Gleichungen als Functionen der Multiplicatoren μ, und substituirt diese Werthe dann in die Ungleichungen, so bleibt zu beweisen, dass die nicht negativen Multiplicatoren μ den neuen Ungleichungen gemäss bestimmt werden können.

Setzen wir die Determinante:

$$\begin{vmatrix} (BB)_{ki} & (BA)_{k1} & (BA)_{k2} & \ldots & (BA)_{kl} \\ (AB)_{1i} & (AA)_{11} & (AA)_{12} & \ldots & (AA)_{1l} \\ (AB)_{2i} & (AA)_{21} & (AA)_{22} & \ldots & (AA)_{2l} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ (AB)_{li} & (AA)_{l1} & (AA)_{l2} & \ldots & (AA)_{ll} \end{vmatrix} = a_{ki}$$

so erhalten wir nach der Substitution:

$$(9) \left\{ \begin{array}{l} N_k + a_{k1}\mu_1 + a_{k2}\mu_2 + \ldots \geqq 0, \mu_1 \geqq o, \mu_2 \geqq 0, \ldots \\ \qquad (k = 1, 2, \ldots) \end{array} \right.$$

wo die Glieder N_k von den Multiplicatoren unabhängig sind.

3. Es ist zu beweisen, dass diese Ungleichungen immer erfüllt werden können.

Wenn in dem Ansatze:

$$(10)\quad \left\{\begin{array}{l} a_{k1}\,\mu_1 + a_{k2}\,\mu_2 + \ldots = \vartheta_k \geqq 0,\ \mu_1 \geqq 0.\ \mu_2 \geqq 0, \ldots \\ \qquad\qquad (k = 1, 2, \ldots) \end{array}\right.$$

keine linke Seite ϑ in der Weise beschränkt vorkommt, dass dieselbe nur den Werth Null annehmen kann, so können alle linken Seiten ϑ gleichzeitig grösser als Null sein. Denn gesetzt, man hätte für $\mu_1 = \mu'_1$, $\mu_2 = \mu'_2$, ..: $\vartheta_1 > 0$, für $\mu_1 = \mu''_1$, $\mu_2 = \mu''_2$, .. aber $\vartheta_2 > 0$, u. s. w., so bekäme man für $\mu_1 = \mu'_1 + \mu''_1 + \ldots$, $\mu_2 = \mu'_2 + \mu''_2 + \ldots$, u. s. w.: $\vartheta_1 > 0$, $\vartheta_2 > 0$, .. Dann können aber die Multiplicatoren μ offenbar auf die Weise gewählt werden, dass die Ungleichungen (9) befriedigt werden.

In (10) ist in der That keine linke Seite ϑ vorhanden, welche ausschliesslich den Werth Null annehmen kann. Setzt man nämlich voraus, dass in (10) die linke Seite ϑ_1 nur den Werth Null annehmen kann, so darf man behaupten, dass in allen Lösungen von (10) die Ungleichung $-\vartheta_1 \geqq 0$ besteht. In diesem Falle muss es aber nicht negative Multiplicatoren $\nu_1 - 1$, ν_2, ν_3, .., ρ_1, ρ_2, .. geben, vermöge deren die Identität:

$$(\nu_1 - 1)\,\vartheta_1 + \nu_2\,\vartheta_2 + \nu_3\,\vartheta_3 + \ldots + \rho_1\,\mu_1 + \rho_2\,\mu_2 + \ldots = -\vartheta_1$$

besteht, dass heisst:

$$\left.\begin{array}{l} \rho_1 + \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{21} + \ldots = 0 \\ \rho_2 + \nu_1 a_{21} + \nu_2 a_{22} + \ldots = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\}\ (\nu_1 \geqq 1,\ \nu_2 \geqq 0,\ \nu_3 \geqq 0, \ldots, \rho_1 \geqq 0, \rho_2 \geqq 0, \ldots)$$

ist. Multiplicirt man hier die erste Gleichung mit ν_1, die zweite mit ν_2 u. s. w. und addirt, so gelangt man zu einer Gleichung, welche auf folgende Form gebracht werden kann:

$$\nu_1\,\rho_1 + \nu_2\,\rho_2 + \ldots + \begin{vmatrix} \Sigma\Sigma(BB)_{ki}\nu_k\nu_i & \Sigma(BA)_{k1}\nu_k & \Sigma(BA)_{k2}\nu_k & \ldots & \Sigma(BA)_{kl}\nu_k \\ \Sigma(AB)_{1i}\nu_i & (AA)_{11} & (AA)_{12} & \ldots & (AA)_{1l} \\ \Sigma(AB)_{2i}\nu_i & (AA)_{21} & (AA)_{22} & \ldots & (AA)_{2l} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ldots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \ldots & \cdot \\ \Sigma(AB)_{li}\nu_i & (AA)_{l1} & (AA)_{l2} & \ldots & (AA)_{ll} \end{vmatrix} = 0$$

Die Determinante ist eine Summe von Quadraten. Bildet man nämlich aus dem Systeme:

$$\left.\begin{array}{lllll} \Sigma B_{k1}\nu_k, & A_{11}, & A_{21}, & \ldots & A_{l1}, \\ \Sigma B_{k2}\nu_k, & A_{12}, & A_{22}, & \ldots & A_{l2}, \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\,\cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Sigma B_{k3n}\nu_k, & A_{13n}, & A_{23n}, & \ldots & A_{l3n} \end{array}\right\} (\nu_k \geqq 0)$$

alle Determinanten $(l+1)$-ten Grades, quadrirt dann und addirt dieselben, so gelangt man zu dem Determinantengliede der Gleichung. Da nun die Reihe $\nu_1\rho_1 + \nu_2\rho_2 + \ldots$ aus lauter nicht negativen Gliedern besteht, so müssen die erwähnten Quadrate, und hiemit die erwähnten Determinanten $(l+1)$-ten Grades verschwinden. Dies widerspricht aber den Voraussetzungen in $\underset{\smile}{1}$.

$\underset{\smile}{4}$ Dieser Beweis erstreckt sich aber nicht auf den Fall, dass in (2) bloss Ungleichungen vorkommen und auch implicite keine Gleichungen darin enthalten sind. In diesem Falle besteht nämlich das System (8) lediglich aus den Ungleichungen:

$$M_k + (BB)_{1k}\mu_1 + (BB)_{2k}\mu_2 + \ldots \geqq 0,\ \mu_1 \geqq 0,\ \mu_2 \geqq 0, \ldots$$
$$(k = 1, 2, \ldots)$$

Behandelt man aber diese Ungleichungen auf dieselbe Weise, wie in $\underset{\smile}{3}$ die Ungleichungen (9), so gelangt man zu dem Resultate, dass die Ausdrücke

$$(BB)_{1k}\mu_1 + (BB)_{2k}\mu_2 + \ldots, (k = 1, 2, \ldots)$$

alle gleichzeitig Werthe über Null haben können, weil widrigenfalls die Summen $\Sigma B_{k1}\nu_k$, $\Sigma B_{k2}\nu_k, \ldots$ wo $\nu_k \geqq 0$ alle gleichzeitig verschwinden könnten ohne dass alle Multiplicatoren ν_k verschwänden, im Widerspruche mit der gemachten Voraussetzung, dass die gegebenen Ungleichungen implicite keine Gleichungen enthalten sollen.

§ 2.) So haben wir den rein mathematischen Satz, dass es, wenn die virtuellen Verschiebungen $(\delta x, \delta y, \delta z)$ durch die Relationen

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{l} \Sigma_1 (a\delta x + b\delta y + c\delta z) = 0,\ \Sigma_2 (a\delta x + b\delta y + c\delta z) = 0, \ldots \\ \Sigma_1 (\alpha\delta x + \beta\delta y + \gamma\delta z) \geqq 0,\ \Sigma_2 (\alpha\delta x + \beta\delta y + \gamma\delta z) \geqq 0, \ldots \end{array}\right.$$

bestimmt werden, Kräfte $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})$ giebt, für welche

$$(12)\quad \Sigma\left[(m\ddot{x} - X - \mathfrak{X})\,\delta x + (m\ddot{y} - Y - \mathfrak{Y})\,\delta y + (m\ddot{z} - Z - \mathfrak{Z})\,\delta z\right] \geqq 0,$$

$$(13)\quad \begin{cases} -\Sigma_1\,(a\mathfrak{X} + b\mathfrak{Y} + c\mathfrak{Z}) = 0, \; -\Sigma_2\,(a\mathfrak{X} + b\mathfrak{Y} + c\mathfrak{Z}) = 0, \ldots \\ -\Sigma_1\,(\alpha\mathfrak{X} + \beta\mathfrak{Y} + \gamma\mathfrak{Z}) \geqq 0, \; -\Sigma_2\,(\alpha\mathfrak{X} + \beta\mathfrak{Y} + \gamma\mathfrak{Z}) \geqq 0, \ldots \end{cases}$$

Dieser an sich rein mathematische Satz geht in einen mechanischen Grundsatz über, sobald die allgemeine analytische Definition der Kräfte $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})$ durch irgend welche erfahrungsgemässe Bestimmung ergänzt wird.

Nun kann diesen Kräften in (12) und (13) die Bedeutung beigelegt werden, dass dieselben die vom Zwange (11) herrührende Modification des Widerstandes des umgebenden Mediums, und die vom Zwange (11) bedingte Reibung, kurz die Zwangs-Zubehöre zur Geltung bringen, dass also die Vectoren $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})$ in (12) und (13) als die Reactions-Kräfte der Zwangs-Zubehöre gelten dürfen.

In diesem Sinne enthält die Ungleichung (12) eine Erweiterung des Principes der virtuellen Verschiebungen.

II.

Man hat mit der Möglichkeit zu rechnen, dass der Zwang sich nicht durch ein einziges System von linearen homogenen Relationen ausdrücken lässt, sondern dass es hierzu mehrerer solcher Systeme bedarf, sodass die elementaren Verschiebungen, welche mit den einzelnen Systemen verträglich sind, insgesammt virtuelle Verschiebungen sind, aber nicht durch ein einziges System bestimmt werden können.

In diesem Falle besteht der Satz in Capitel I einzeln für ein jedes System von Relationen, d. h. man hat für ein jedes System von der Art wie (11) die entsprechenden Relationen (12) und (13). Die Kräfte $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})$ in den verschiedenen Relationen der Art wie (12) und (13) können dann die Reactions-Kräfte bedeuten, welche den Zubehören der einzelnen abgesondert betrachteten Zwängen der Art wie (11) entsprechen.

Werden die verschiedenen System-Gruppen von der Art wie (11), (12), (13) durch Accente von einander unterschieden, so haben wir

$$m_i\ddot{x}_i - X_i = \mathfrak{X}_i' + \lambda_1' a_{1i}' + \lambda_2' a_{2i}' + \ldots + \mu_1' \alpha_{1i}' + \mu_2' \alpha_{2i}' + \ldots$$
$$= \mathfrak{X}_i'' + \lambda_1'' a_{1i}'' + \lambda_2'' a_{2i}'' + \ldots + \mu_1'' \alpha_{1i}'' + \mu_2'' \alpha_{2i}'' + \ldots$$
$$= \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$m_i\ddot{y}_i - Y_i = \mathfrak{Y}_i' + \lambda_1' b_{1i}' + \lambda_2' b_{2i}' + \ldots + \mu_1' \beta_{1i}' + \mu_2' \beta_{2i}' + \ldots$$
$$= \mathfrak{Y}_i'' + \lambda_1'' b_{1i}'' + \lambda_2'' b_{2i}'' + \ldots + \mu_1'' \beta_{1i}'' + \mu_2'' \beta_{2i}'' + \ldots$$
$$= \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$m_i\ddot{z}_i - Z_i = \mathfrak{Z}_i' + \lambda_1' c_{1i}' + \lambda_2' c_{2i}' + \ldots + \mu_1' \gamma_{1i}' + \mu_2' \gamma_{2i}' + \ldots$$
$$= \mathfrak{Z}_i'' + \lambda_1'' c_{1i}'' + \lambda_2'' c_{2i}'' + \ldots + \mu_1'' \gamma_{1i}'' + \mu_2'' \gamma_{2i}'' + \ldots$$
$$= \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

wo $\mu \geqq 0$. Zugleich haben wir

$$-\Sigma_1 (a^{(k)} \mathfrak{X}^{(k)} + b^{(k)} \mathfrak{Y}^{(k)} + c^{(k)} \mathfrak{Z}^{(k)}) = 0, -\Sigma_2 (a^{(k)} \mathfrak{X}^{(k)} + b^{(k)} \mathfrak{Y}^{(k)} + c^{(k)} \mathfrak{Z}^{(k)}) = 0, \ldots$$
$$-\Sigma_1 (\alpha^{(k)} \mathfrak{X}^{(k)} + \beta^{(k)} \mathfrak{Y}^{(k)} + \gamma^{(k)} \mathfrak{Z}^{(k)}) \geqq 0, -\Sigma_2 (\alpha^{(k)} \mathfrak{X}^{(k)} + \beta^{(k)} \mathfrak{Y}^{(k)} + \gamma^{(k)} \mathfrak{Z}^{(k)}) \geqq 0, \ldots$$

für alle Indices k (Anzahl der Accente).

III.

§ 1.) Um zur stetigen Raumerfüllung über zu gehen, muss gezeigt werden, dass der algebraische Satz von den Multiplicatoren (Math. und Naturw. Berichte aus Ungarn. XVI. 7.) auch auf continuirliche Körper angewendet werden darf. In dem Falle, dass die Ausdrücke des Zwanges aus lauter Gleichungen bestehen, hat Lagrange die Methode der Multiplicatoren für die stetige Raumerfüllung ohne Gültigkeits-Beweis in Anwendung gebracht. Über die Gültigkeit derselben können aber Zweifel erhoben werden. Durch die sachgemässe Voraussetzung nämlich, dass die virtuellen Verschiebungen differenzirbare Functionen des Ortes sind, werden dieselben einer neuen Einschränkung unterworfen. Im Allgemeinen verliert aber der Satz von den Multiplicatoren durch accessorische Einschränkungen der Variablen seine Gültigkeit.

Für einen einfachen, aber characteristischen Fall werde ich die Gültigkeit ableiten. Die Betrachtung dieses Falles wird genügen, um alle andere Fälle zu überblicken, in denen der Satz angewendet werden darf, und um auch in die Art und Weise der Anwendungen allgemein verwerthbare Einsicht zu gewinnen.

Die Ableitung beruht auf der Möglichkeit, der vorausgesetzten Differenzirbarkeit der Variablen durch Einführung neuer Variablen, vermittelst homogener linearen Gleichungen Ausdruck zu geben.

1 Die unbestimmten Veränderlichen ξ, η, . . sollen in dem Raume T überall differenzirbare Functionen des Ortes (x, y, z) sein, überall im Inneren dieses Raumes der Ungleichung

(1) $$A_0 \xi + A_1 \frac{\partial \xi}{\partial x} + A_2 \frac{\partial \xi}{\partial y} + A_3 \frac{\partial \xi}{\partial z} + B_0 \eta + \ldots \geqq 0$$

genügen, und auf der Oberfläche S dieses Raumes die Ungleichung

(2) $$L\xi + M\eta + \ldots \geqq 0$$

befriedigen. Durch alle Lösungen dieser Ungleichungen soll die Integral-Ungleichung

(3) $$\int_T \left(X_0 \xi + X_1 \frac{\partial \xi}{\partial x} + X_2 \frac{\partial \xi}{\partial y} + X_3 \frac{\partial \xi}{\partial z} + Y_0 \eta + \ldots \right) D\tau \geqq 0$$

erfüllt werden. Dabei bedeuten die Coefficienten A_0, B_0, . ., X_0, Y_0, . . stetige Functionen, die Coefficienten A_1, A_2, A_3, B_1, . ., X_1, X_2, X_3, Y_1, . . differenzirbare Functionen des Ortes im Raume T, und die Coefficienten L, M, . . stetige Functionen auf der Oberfläche S dieses Raumes. Das Integral ist wohl bestimmt, weil Functionen des Ortes, welche in einem Raume überall differenzirbar sind, nothwendig die Eigenschaft besitzen, dass ihre nach den Coordinaten genommene partiellen Derivirten in dem betreffenden Raume stetig sind.

2 Diese Proposition kann durch die folgende ersetzt werden.

Theilen wir das Innere des Raumes T ganz bis zur Grenze S in sehr kleine congruente Prismen durch Ebenen, welche parallel zu den Coordinatenebenen errichtet werden. Die Kanten dieser Prismen sollen die Längen Dx, Dy, Dz haben, je nachdem dieselben der x-oder y-oder z-Axe parallel sind. Die vorkommenden Functionen des Ortes sollen sich im Inneren des Raumes T auf die Centra (x, y, z) der Prismen beziehen, und folgende Bezeichnungen sollen benützt werden:

$$\xi(x, y, z) = \xi, \quad \xi(x + Dx, y, z) = \xi_I, \quad \xi(x, y + Dy, z) = \xi_{II},$$
$$\xi(x, y, z + Dz) = \xi_{III}, \text{ u. s. w.}$$

Die Oberfläche S des Raumes T wird von den Ebenen in sehr kleine Theile $D\sigma$ getheilt. An diesen Theilen $D\sigma$ werden die Functionen des Ortes auf je ein nächstes Prismen-Centrum bezogen.

Nun sollen die Längen Dx, Dy, Dz so klein gewählt werden können, dass sobald dieselben noch kleiner sind, in den Centris der Prismen zwischen den Variablen ξ, η, . . und den neuen Unbestimmten u, . ., welche nur mit endlichen Werthen in Betracht kommen sollen, mit Fehlern, die unterhalb einer willkürlich gegebenen Grenze bleiben, folgende Relationen bestehen:

$$(4)\quad A_0\xi + A_1\frac{\xi_I - \xi}{Dx} + A_2\frac{\xi_{II} - \xi}{Dy} + A_3\frac{\xi_{III} - \xi}{Dz} + B_0\eta + \ldots \geqq 0,$$

$$(5)\quad \begin{cases} \left(\dfrac{\xi_I - \xi}{Dx}\right)_I - \dfrac{\xi_I - \xi}{Dx} = a'_1\, u'_1 \\ \left(\dfrac{\xi_{II} - \xi}{Dy}\right)_I - \dfrac{\xi_{II} - \xi}{Dy} = a''_1\, u''_1 \\ \left(\dfrac{\xi_{III} - \xi}{Dz}\right)_I - \dfrac{\xi_{III} - \xi}{Dz} = a'''_1\, u'''_1 \\ \left(\dfrac{\xi_I - \xi}{Dx}\right)_{II} - \dfrac{\xi_I - \xi}{Dx} = a'_2\, u'_2, \ldots \\ \text{u. s. w.,} \end{cases}$$

wo die Coefficienten a_1', a_1'', u. s. w. mit Dx, die Coefficienten a_2', a_2'', u. s. w. mit Dy, die Coefficienten a_3', a_3'' u. s. w. mit Dz nach Null convergiren, — an der Oberfläche S aber in den nächsten centris

$$(6)\qquad L\xi + M\eta + \ldots \geqq 0,$$

und für sämmtliche Lösungen dieser Relationen:

$$(7)\qquad \sum_T \left(X_0\,\xi + X_1\frac{\xi_I - \xi}{Dx} + \ldots\right) D\tau \geqq 0,\ (D\tau \equiv Dx\, Dy\, Dz)$$

Die Coefficienten A, B, . ., L, M, . ., X, . . sollen dabei die in $\underline{1}$ aufgezählte Eigenschaften besitzen.

$\underline{3}$ Es muss Multiplicatoren geben für die Gleichungen (5) und nicht negative Multiplicatoren für die Ungleichungen (4) und (6), so, dass

diese Relationen, mit jenen Multiplicatoren versehen und addirt, die Ungleichung (7) identisch ergeben. Da aber in der Relation (7) die Unbestimmten $u_1, ..$ nicht vorkommen, fällt der von (5) herstammende Theil gänzlich aus der Identität heraus. Bezeichnen wir daher mit $\Phi D\tau$ die nicht negativen Multiplicatoren von (4) und mit $\rho D\sigma$ diejenigen von (6), so haben wir:

$$\sum_T \left(A_0 \xi + A_1 \frac{\xi_I - \xi}{Dx} + \ldots \right) \Phi \, D\tau + \sum_S (L\xi + \ldots) \rho \, D\sigma \equiv$$
$$\equiv \sum_T \left(X_0 \xi + X_1 \frac{\xi_I - \xi}{Dx} + \ldots \right) D\tau.$$

Giebt es auch andere einschränkende Relationen von der Form (1) und (2), so haben wir

$$(8) \quad \sum_T \left(\xi \Sigma A_0 \Phi + \frac{\xi_I - \xi}{Dx} \Sigma A_1 \Phi + \ldots \right) D\tau + \sum_S (\xi \Sigma L\rho +$$
$$+ \ldots) D\sigma \equiv \sum_T \left(X_0 \xi + X_1 \frac{\xi_I - \xi}{Dx} + \ldots \right) D\tau.$$

Bei unendlicher Verkleinerung der Längen Dx, Dy, Dz verwandeln sich die Differenzen-Quotienten laut (5) in partielle Derivirte, welche sich als im Raume T überall stetige Functionen des Ortes ergeben. Die rechte Seite der Identität (8) geht in ein wohl bestimmtes Raum-Integral über, welches durch partielle Quadraturen als die Summe eines Raum- und eines Oberflächenintegrals dargestellt werden kann, wo dann Derivirte der Variablen ξ, $\eta, ..$ nicht mehr vorkommen. Der linken Seite der Identität (8) muss nothwendig dieselbe Beschaffenheit zukommen. Wir haben also nach Ausführung der partiellen Quadraturen:

$$\int_T \left[\left(\Sigma A_0 \Phi - \frac{\partial}{\partial x} \Sigma A_1 \Phi - \frac{\partial}{\partial y} \Sigma A_2 \Phi - \frac{\partial}{\partial z} \Sigma A_3 \Phi \right) \xi + \ldots \right] D\tau +$$
$$(9) + \int_S \left[\left(\Sigma L\rho - \alpha \Sigma A_1 \Phi - \beta \Sigma A_2 \Phi - \gamma \Sigma A_3 \Phi \right) \xi + \ldots \right] D\sigma =$$
$$\int_T \left[\left(X_0 - \frac{\partial X_1}{\partial x} - \frac{\partial X_2}{\partial y} - \frac{\partial X_3}{\partial z} \right) \xi + \ldots \right] D\tau - \int_S \left[\left(X_1 \alpha + \right. \right.$$
$$\left. \left. + X_2 \beta + X_3 \gamma \right) \xi + \ldots \right] D\sigma,$$

wo α, β, γ die Richtungs-Cosinus der nach dem Inneren des Raumes T gerichteten Normalen bezeichnen.

Daraus folgt, dass im Inneren des Raumes T:

$$(10)\quad \begin{cases} X_0 - \frac{\partial X_1}{\partial x} - \frac{\partial X_2}{\partial y} - \frac{\partial X_3}{\partial z} = \Sigma A_0 \Phi - \frac{\partial}{\partial x} \Sigma A_1 \Phi - \frac{\partial}{\partial y} \Sigma A_2 \Phi - \frac{\partial}{\partial z} \Sigma A_3 \Phi, \\ Y_0 - \frac{\partial Y_1}{\partial x} - \frac{\partial Y_2}{\partial y} - \frac{\partial Y_3}{\partial z} = \Sigma B_0 \Phi - \frac{\partial}{\partial x} \Sigma B_1 \Phi - \frac{\partial}{\partial y} \Sigma B_2 \Phi - \frac{\partial}{\partial z} \Sigma B_3 \Phi, \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

und auf der Oberfläche S dieses Raumes:

$$(11)\quad \begin{cases} X_1 \alpha + X_2 \beta + X_3 \gamma = - \Sigma L \rho + \alpha \Sigma A_1 \Phi + \beta \Sigma A_2 \Phi + \gamma \Sigma A_3 \Phi, \\ Y_1 \alpha + Y_2 \beta + Y_3 \gamma = - \Sigma M \rho + \alpha \Sigma B_1 \Phi + \beta \Sigma B_2 \Phi + \gamma \Sigma B_3 \Phi, \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

4. Da hier nach der Voraussetzung, die gegebenen einschränkenden Relationen aus lauter Ungleichungen bestanden, bedeuten alle Multiplicatoren Φ und ρ nicht negative Grössen. Wenn auch Gleichungen, oder bloss Gleichungen unter den gegebenen einschränkenden Relationen vorkommen, so erleiden die ausgeführten Betrachtungen nur in sofern eine Abänderung, als die Multiplicatoren der Gleichungen a priori keiner Beschränkung unterworfen sind.

Wenn in dem Raume T gewisse Flächen für gewisse Functionen des Ortes Unstätigkeits-Oerter bilden, so muss dieser Umstand bei den partiellen Quadraturen in Betracht gezogen werden. Insoferne aber für die Unbestimmten ξ, η, . . gewöhnliche Unstetigkeits-Flächen vorhanden sind, hat man für solche Flächen im Allgemeinen auch einschränkende Relationen zwischen diesen Unbestimmten. Diese Relationen beziehen sich überall auf die zwei verschiedenen Werthe, welche den Unbestimmten an der einen und anderen Seite der Flächen zukommen. Diese Relationen müssen natürlich multiplicatorisch auch in Rechnung gezogen werden.

§ 2.) Zur stetigen Raumerfüllung schreitend, setzen wir zugleich voraus, dass Bestandtheile unterschieden werden müssen, welche continuirlich denselben Raum erfüllen, aber verschiedenen Zwängen gehorchen.

Das Summations-Zeichen Σ soll sich von nun ab auf die verschiedenen Bestandtheile beziehen, welche in einem Körper in Betracht kommen,

und das Summations-Zeichen S soll sich auf die Körper beziehen, welche neben einander gruppirt das Massen-System bilden. In den einzelnen Körpern sollen alle vorkommenden Grössen stetige Functionen des Ortes und der Zeit sein.

Dann hat man in der grössten Allgemeinheit an Stelle von I (12) indem man anstatt der dortigen Bezeichnungen theilweise andere benutzt:

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} & S\Sigma\int_\tau [(k\ddot{x}-X-\mathfrak{X})\delta x+(k\ddot{y}-Y-\mathfrak{Y})\delta y+(k\ddot{z}-Z-\mathfrak{Z})\delta z]\,D\tau+ \\ & + S\Sigma\int_\sigma [(P+\mathfrak{P})\delta x+(Q+\mathfrak{Q})\delta y+(R+\mathfrak{R})\delta z]\,D\sigma \geqq 0 \end{aligned}\right.$$

wo die Flächen-Integrale lediglich für Ergebnisse partieller Quadraturen zu betrachten sind.

Die Ausdrücke des Zwanges für die Räume τ der Körper bestehen aus homogenen linearen Relationen zwischen den Componenten der virtuellen Verschiebungen, Drehungen und Deformationen der in einem Raumelemente enthaltenen Massenelemente der einzelnen Bestandtheile. Die Zwangs-Ausdrücke für die Oberflächen σ der Körper bestehen aus homogenen linearen Relationen zwischen den Componenten der virtuellen Verschiebungen der an einem Flächenelemente grenzenden Massenelemente der einzelnen Bestandtheile.

Die Forderung, dass die Kräfte der Zwangs-Zubehöre, — jetzt $(\mathfrak{X}D\tau, \mathfrak{Y}D\tau, \mathfrak{Z}D\tau)$ und $(\mathfrak{P}D\sigma, \mathfrak{Q}D\sigma, \mathfrak{R}D\sigma)$, — mit geänderten Vorzeichen die Relationen der virtuellen Verschiebungen befriedigen sollen, hat jetzt im Allgemeinen keinen Sinn, weil Derivirte der Componenten der virtuellen Verschiebungen in jenen Relationen vorkommen, und die Componenten $\mathfrak{X}D\tau$ u. s. w. brauchen nicht derivirbare Functionen des Ortes zu sein, da die Raumelemente $D\tau$ nach Willkür gewählt werden können. Es soll jetzt den Vectoren $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})$ und $(\mathfrak{P}, \mathfrak{Q}, \mathfrak{R})$ die Eigenschaft beigelegt werden, dass dieselben mit veränderten Vorzeichen die Relationen der virtuellen Verschiebungen befriedigen. Diese Verfügung widerspricht nicht der ursprünglichen Disposition in Capitel I: diese und jene stimmen nämlich überein für die Gleichheit aller Raumelemente $D\tau$ (In den nach der ursprünglichen Disposition gebildeten Relationen der Kräfte $(\mathfrak{P}D\sigma, \mathfrak{Q}D\sigma, \mathfrak{R}D\sigma)$ kann das Flächenelement $D\sigma$ immer unterdrückt werden).

Wenn Umwandlungen zwischen verschiedenen Bestandtheilen stattfinden, so nimmt die Masse gewisser Bestandtheile zu, diejenige Anderer

nimmt ab, und folglich gilt die sogenannte Continuitätsgleichung nicht für einen jeden Bestandtheil, sondern bloss für gewisse Aggregate derselben.

IV.

§ 1.) Unter der Hypothese, dass die jedesmalige Lage der Coordinaten-Axen derart gewählt werden kann, dass in einem unabhängigen Massen-Systeme keine freien Kräfte vorhanden sind, bezeichnen wir mit (δx, δy, δz) die möglichen Verschiebungen. So haben wir mit Hinzunahme der Voraussetzung, dass in einem unabhängigen Massen-Systeme gar keine Unstetigkeits-Flächen vorkommen:

$$(1) \qquad \Sigma \int_T \left[(k\ddot{x} - \mathfrak{X})\,\delta x + (k\ddot{y} - \mathfrak{Y})\,\delta y + (k\ddot{z} - \mathfrak{Z})\,\delta z \right] D\tau \geqq 0,$$

wo T einen das ganze Massen-System enthaltenden Raum bedeutet.

Die Voraussetzung, dass keine Unstetigkeits-Flächen vorkommen, beruht auf der Nothwendigkeit, dass zu einem unabhängigen Massen-Systeme die Grenzschichten der Körper unbedingt hinzu gezählt werden müssen. Zählt man die Grenzschichten nicht zu dem Systeme, so verliert dasselbe schon die Unabhängigkeit, und es treten Druckkräfte auf nämlich an den Flächen, welche nunmehr als Unstetigkeits-Flächen an Stelle der Grenzschichten erscheinen. Ein einfaches Beispiel lässt dies ganz allgemein erkennen. Gesetzt, der Zwang werde überall im Raume T durch die einzige Relation

$$\Sigma \left(A_0 \delta x + A_1 \frac{\partial \delta x}{\partial x} + A_2 \frac{\partial \delta x}{\partial y} + A_3 \frac{\partial \delta x}{\partial z} + B_0 \delta y + \ldots + \right.$$
$$\left. + C_0 \delta z + \ldots + C_3 \frac{\partial \delta z}{\partial z} \right) D\tau \geqq 0$$

ausgedrückt, so haben wir im Raume T für einen jeden Bestandtheil:

$$k\ddot{x} = \mathfrak{X} + \lambda A_0 - \left(\frac{\partial \lambda A_1}{\partial x} + \frac{\partial \lambda A_2}{\partial y} + \frac{\partial \lambda A_3}{\partial z} \right),$$
$$k\ddot{y} = \mathfrak{Y} + \lambda B_0 - \left(\frac{\partial \lambda B_1}{\partial x} + \frac{\partial \lambda B_2}{\partial y} + \frac{\partial \lambda B_3}{\partial z} \right), \qquad (\lambda \geqq 0)$$
$$k\ddot{z} = \mathfrak{Z} + \lambda C_0 - \left(\frac{\partial \lambda C_1}{\partial x} + \frac{\partial \lambda C_2}{\partial y} + \frac{\partial \lambda C_3}{\partial z} \right).$$

Multipliciren wir diese Gleichungen mit $\delta x D\tau$, $\delta y D\tau$, $\delta z D\tau$, addiren und integriren dann dieselben mit Ausschluss der Grenzschichten, so erhalten wir nach partiellen Quadraturen, indem das Summations-Zeichen S im Sinne des vorigen Capitels (§ 2) angewendet wird:

$$S\Sigma\int_\tau [(k\ddot{x}-\mathfrak{X})\,\delta x+.+.]\,D\tau = S\Sigma\int_\tau \left(A_0\,\delta x + A_1\frac{\partial\delta x}{\partial x}+\ldots\right)\lambda D\tau +$$
$$+ S\Sigma\int_\sigma [(A_1\,\alpha + A_2\,\beta + A_3\,\gamma)\,\delta x+.+.]\,\lambda\,D\sigma,$$

und folglich

$$S\Sigma\int_\tau [(k\ddot{x}-\mathfrak{X})\,\delta x+.+.]\,D\tau -$$
$$S\Sigma\int_\sigma [(A_1\,\alpha + A_2\,\beta + A_3\,\gamma)\,\delta x+.+.]\,\lambda\,D\sigma \geqq 0.$$

Wir gelangen zu den Ausdrücken der gewöhnlichen Mechanik, wenn wir ausser den Grenzschichten noch einzelne Bestandtheile des unabhängigen Systemes (u. a. den Aether) ausschliessen, andere aber bei der Bildung der möglichen Verschiebungen unbewegt lassen. Der ausgeschlossene Theil soll äusseres System, der übrige Theil inneres System genannt werden, und um nun zu den Formeln der gewöhnlichen Mechanik zu gelangen, entnehmen wir aus den Relationen des Zwanges des unabhängigen Systemes diejenigen, welche nur von Verschiebungen im inneren Systeme abhängen. Diese sind entweder in Bereitschaft vorhanden, oder müssen durch Eliminationen anderer Verschiebungen mittelst multiplicatorischer Additionen hergestellt werden. Durch ihre Gesammtkeit werden aber sämmtliche Verschiebungen, welche im inneren Systeme überhaupt möglich sind, bestimmt.

Schreiben wir zum Beweise dieser Behauptung:

$$A_{i1}'u_1+A_{i2}'u_2+\,.\,.+A_{im}'u_m\equiv U_i',\quad A_{i1}u_1+A_{i2}u_2+\,.\,.+A_{im}u_m\equiv U_i,$$
$$B_{i1}'v_1+B_{i2}'v_2+\,.\,.+B_{in}'v_n\equiv V_i',\quad B_{i1}v_1+B_{i2}v_2+\,.\,.+B_{in}v_n\equiv V_i,$$

und betrachten jetzt das System:

$$U_1'+V_1'=0,\quad U_2'+V_2'=0,\,.\,.$$
$$U_1+V_1\geqq 0,\quad U_2+V_2\geqq 0,\,.\,.$$

1. Enthält das System implicite oder explicite Relationen, in welchen

kein u vorkommt, so giebt es in gleicher Anzahl Systeme von Multiplicatoren λ' und nicht negativen Multiplicatoren λ, für welche

$$\Sigma \lambda' U' + \Sigma \lambda U \equiv 0.$$

Denn, wenn V_0 in allen Lösungen des Systems $\geqq 0$ oder $= 0$ ist, so giebt es Multiplicatoren λ' und nicht negative Multiplicatoren λ, für welche

$$\Sigma \lambda' (U' + V') + \Sigma \lambda (U + V) \equiv V_0$$

woraus die behauptete Identität folgt.

Beim Mangel einer solchen Identität können also aus dem Systeme Relationen in denen kein u vorkommt nicht gefolgert werden; dann können die Variablen u nicht eliminirt werden.

In diesem Falle können die Variablen v alle denkbaren Werthe annehmen. Berechnet man nämlich aus den gegebenen Gleichungen ($U' + V' = 0$) so viele der Grössen u, wie möglich als Functionen der übrigen und der Grössen v, und substituirt diese Functionen in den Ungleichungen ($U + V \geqq 0$), so gehen letztere in ein System von Ungleichungen über, welches mit dem ganzen ursprünglichen Systeme aequivalent ist. Wir schreiben dieses System:

$$\overline{U}_1 + \overline{V}_1 \geqq 0, \ \overline{U}_2 + \overline{V}_2 \geqq 0, \ldots$$

Da die Variablen u, welche in diesem System noch vorkommen, aus demselben nicht eliminirt werden können, so giebt es keine nicht negativen Multiplicatoren λ, bei welchen die Summe $\Sigma \lambda \overline{U}$ identisch verschwinden könnte, folglich kann zu gleicher Zeit $\overline{U}_1 > 0$, $\overline{U}_2 > 0, \ldots$ gemacht werden (ersichtlich aus der Beweisführung in I. 3). Die Grössen $\overline{V}$, und hiermit die Variablen v können also nach Willkür alle denkbaren Werthe annehmen.

2. Enthält das System implicite oder explicite Relationen, in welchen kein u vorkommt, so können die Variablen v alle die Werthe erhalten, welche sich mit der Gesammtheit dieser Relationen vertragen.

Um uns davon zu überzeugen, berechnen wir wiederum aus den gegebenen Gleichungen ($U' + V' = 0$) so viele der Grössen u wie möglich als Functionen der übrigen und der Grössen v, und substituiren diese Functionen in allen Gleichungen und Ungleichungen. So erhalten wir im Allgemeinen ein System von Gleichungen

$$(a) \qquad \overline{V}_1' = 0, \ \overline{V}_2' = 0, \ldots$$

in welchem keine der Grössen u mehr vorkommt, und ein System von Ungleichungen

$$(b) \qquad \overline{U}_1 + \overline{V}_1 \geqq 0, \ \overline{U}_2 + \overline{V}_2 \geqq 0, \ldots$$

in welchem die berechneten Variablen nicht mehr vorkommen.

Eliminiren wir nun vorläufig nur eine der noch vorkommenden Variablen u, nämlich u_1, aus den Ungleichungen (b). Zu diesem Zwecke sollen die Ungleichungen, welche die Variable u_1 enthalten, in der Form

$$(b') \qquad \left\{ \begin{array}{ll} u_1 - P_1 \geqq 0, & u_1 - P_2 \geqq 0, \ldots \\ -u_1 + Q_1 \geqq 0, & -u_2 + Q_2 \geqq 0, \ldots \end{array} \right.$$

geschrieben werden. Für das Resultat der Eliminationen erhalten wir das System:

$$(c) \qquad \left\{ \begin{array}{ll} Q_1 - P_1 \geqq 0, & Q_1 - P_2 \geqq 0, \ldots \\ Q_2 - P_1 \geqq 0, & Q_2 - P_2 \geqq 0, \ldots \\ \ldots & \ldots \end{array} \right.$$

Es ist zu zeigen, dass abgesehen von jenen sonstigen Relationen, welche die Variable u_1 nicht enthalten, die Variablen $u_2, u_3, \ldots, v_1, v_2, \ldots$ alle die Werthe erhalten können, welche dieses System befriedigen. Dies ist aber offenbar der Fall, sobald der Werth der Grösse u_1 immer in der Weise gewählt werden kann, das derselbe nicht kleiner als das grösste P und nicht grösser als das kleinste Q erscheint. Nun giebt es laut System (c) keine Grössen Q, welche kleiner wären als die eine oder andere der Grössen P, — folglich kann jene Bedingung immer erfüllt werden.

Da die Elimination einer zweiten Variablen u zu ähnlicher Erkenntniss führt, u. s. w., so ist der ausgesprochene Satz erwiesen.

3 Diese Auseinandersetzungen können kraft der Beweisführung in Capitel III. auch auf die Ausdrücke des Zwanges in einem continuirlichen Massensystem angewendet werden. Wir erhalten daher durch das angedeutete Verfahren in der That sämmtliche Ausdrücke für die Verschiebungen, welche im inneren Massensystem überhaupt möglich sind.

Für diese Verschiebungen besteht also unter der angenommenen Hypothese die Ungleichung III, (12), wenn dieselbe auf das innere System bezogen wird, und die freien Kräfte in derselben stammen theils aus denjenigen Ausdrücken des completen Zwanges, welche ausser den Verschiebungen im inneren Systeme auch von Verschiebungen im

äusseren Systeme abhängen, theils aus eventueller Veränderung der Lage der Coordinaten-Axen.

Beschränken wir uns auf diejenigen Verschiebungen im inneren Systeme, welche bei Unbewegtheit eines Theiles desselben möglich sind, so sind wir zu den virtuellen Verschiebungen in dem anderen Theile gelangt. Jetzt enthalten die Relationen des Zwanges und ebenso die Relation III, (12) lediglich Componenten der virtuellen Verschiebungen, d. h. jener elementaren Verschiebungen in einem Theile (Haupttheil) des inneren Systems, welche bei Unbewegtheit des anderen Theiles (Nebentheil) möglich sind. Indem wir jetzt die Kräfte $(\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z})\, D\tau$, im Sinne des Capitel III den neuen Relationen des Zwanges zuordnen, verlieren diese Kräfte ihre anfängliche, in IV, (1) inne gehabte Bedeutung, und bedeuten jetzt offenbar die Wirkungen derjenigen Zubehöre (Reibung u. s. w.) des Zwanges, welche bei der gedachten Unbewegtheit des Nebentheiles zur Geltung gelangen würden.

§ 2.) In der Mechanik des Aethers sollen innere Massensysteme nur auf die Weise gewählt werden, dass die äusseren Systeme gänzlich ausserhalb des Raumes der inneren Systeme fallen, d. h. das innere System soll alle Bestandtheile enthalten, welche in einem Theile des Raumes enthalten sind. Dann hat man nur auf passende Weise Ausdrücke des Zwanges für das innere System, und freie Druckkräfte an Grenzflächen zu definiren.

In einfacheren Fällen kann dabei der ganze ponderable Theil des inneren Systems als Nebentheil gelten, also müssen bloss diejenigen möglichen Störungen des Aethers in Betracht kommen, welche bei unbewegtem ponderablen Theile des inneren Systemes möglich sind. So z. B. im Falle des sogenannten reinen Aethers, da nur unter der Voraussetzung widerspruchsfrei entsprechende Zwangs-Ausdrücke für denselben aufgestellt werden können, dass derselbe in der Wirklichkeit kein reiner Aether ist, sondern überall mit Spuren von ponderabler Materie gemengt vorkommt.

Die Ausdrücke des Zwanges beziehen sich der Natur der Sache gemäss auf kinematische Grössen (III, 2), welche entweder unmittelbar für die möglichen, beziehungsweise virtuellen, Verschiebungen formulirt in Anwendung kommen, oder aber durch die möglichen, beziehungsweise virtuellen, Veränderungen effectiver kinematischer Grössen bestimmt werden. Man gelangt z. B. zu dem mechanischen Bilde des

electro-magnetischen Kraft-Feldes im „reinen" Aether, wenn man die Voraussetzung zu Grunde legt, dass im „reinen" Aether die Drehungs-Winkel der kleinsten Theile durch virtuelle Aenderung nicht vergrössert werden können.

Für gewisse Körper muss angenommen werden, dass in denselben Theile des Aethers, welche einzeln denselben Raum ausfüllen, verschiedenen Zwängen unterworfen sind, so dass in diesen Körpern quasi verschiedene Aether-Bestandtheile enthalten sind. Ausserdem muss zugegeben werden, dass Umwandlungen zwischen diesen Bestandtheilen des Aethers vor sich gehen können, d. h. die Masse Einzelner mit stetiger Abnahme in die Masse Anderer übergehen kann.

Die Erfahrung weist darauf hin, dass die Reibung zwischen Aether und ponderabler Materie in den Grenzschichten (Oberflächen-Reibung) für die wahrnehmbaren Bewegungen nur ausserordentlich klein sein kann. Durch diese Erfahrung ist nicht ausgeschlossen, dass sich zwischen Aether und ponderabler Materie zumal innerlich (räumlich) eine beträchtliche Reibung offenbart. Diese Möglichkeit muss auch in Betracht gezogen werden und zwar um so mehr, als derselben auch nicht die von Lorentz fest gehaltene Annahme widerspricht, dass der Aether an der wahrnehmbaren Bewegung der Körper nicht Theil nimmt.

Für die Ausdrücke des Zwanges kann gar keine erklärende Vorstellung gefunden werden, auch nicht für die einfachsten vorbildlichen, wie z. B. für diejenige der Incompressibilität, — umso weniger für die Ausdrücke der Zwangs-Zubehöre. Diese Ausdrücke sind lediglich als grundlegende Definitionen der materiellen Beschaffenheit an zu sehen. Die Erklärung einer Erscheinung oder einer Erscheinungs-Gruppe besteht dann darin, dass ein derartiges mechanisches Analogon für dieselbe construirt wird, in welchem bloss der angenommene Zwang sammt Zubehöre in Verbindung mit der principiellen Ungleichung IV, (1) respective III, (12) unerklärt vorkommt, alles übrige aber mit logischer Folgerichtigkeit sich aus diesen unerklärten Anfängen entwickeln lässt. Diese sind hier als die letzten Stützen der Auffassung zu betrachten.

Universität Kolozsvár (Ungarn).

NOTIZ ÜBER DIE FORMEL FÜR DEN DRUCK DER GASE

VON

LUDWIG BOLTZMANN.

Falls das von den Molekülen wirklich erfüllte Volumen gegen das gesammte Volumen eines Gases nicht verschwindet, erfordert die bekannte Formel für den Druck des Gases eine Correction, deren erstes Glied zuerst von VAN DER WAALS berechnet wurde. Auf besonders elegante Weise wurde der Ausdruck für dieses Glied hernach von H. A. LORENTZ aus dem Virialsatze abgeleitet. Ich habe noch später, in meinem Buche *„Vorlesungen über Gastheorie"* Bd. I, pag. 7, eine Methode zum Berechnung dieses Gliedes angegeben, welche zwar etwas umständlich ist, aber sich dadurch auszeichnet dass sie besonders direct ohne Zuhilfenahme fremder Begriffe zum Ziele führt.

Da bezüglich des zweiten Gliedes der in Rede stehenden Correction gewisse Zweifel aufgetaucht sind, so scheint es mir nicht ganz unnütz darauf aufmerksam zu machen, dass nach der zuletzt erwähnten Methode auch dieses zweite Correctionsglied berechnet werden kann. Es ist zu diesem Behufe bloss nothwendig, sowohl bei Berechnung des Volumens, das einem neu hinzukommenden Moleküle im ganzen Gase zur Verfügung steht, als bei Berechnung des analogen Volumens innerhalb des dort mit γ bezeichneten Cylinders die Genauigkeit um ein Glied weiter zu treiben.

Für das erstere Volumen wurde die betreffende Rechnung bereits an einer späteren Stelle meines genannten Buches durchgeführt (pag. 167). Es ergab sich dafür unter Beibehaltung der Bedeutung der dort angewandten Buchstaben der Ausdruck:

$$V - 2\,Gb + \frac{17}{16}\frac{G^2 b^2}{V}.$$

Dagegen ist die Berechnung des Raumes, welcher innerhalb des Cylinders γ einem neu hinzukommenden Moleküle zur Verfügung steht, zwar ohne principielle Schwierigkeit, führt aber auf aüsserst weitschweifige Auswerthung von Integralen, welche vollkommen analog gebaut sind, wie die von J. J. VAN LAAR in einer Mittheilung an die Amsterdammer Academie der Wissenschaften am 26 Januar 1899 behandelten. Ich habe mit dieser Auswerthung einen meiner Schüler betraut, derselbe ist aber wegen der grossen Weitlaüfigkeit der Rechnung damit noch nicht fertig geworden. Ich kann daher hier auch das definitive Resultat nicht mittheilen sondern muss mich mit diesen Andeutungen begnügen.

SUR LA LOI DE DISTRIBUTION DE LA COMPOSANTE HORIZONTALE DU MAGNÉTISME TERRESTRE EN FRANCE

PAR

E. MATHIAS.

Depuis six ans environ, j'ai entrepris, d'accord avec M. B. BAILLAUD, directeur de l'observatoire de Toulouse, l'étude détaillée de la distribution du magnétisme terrestre dans la région toulousaine. Comme M. MOUREAUX, dont j'ai suivi les errements, j'ai effectué les mesures au moyen de deux boussoles de voyage construites par BRÜNNER; les admirables instruments qui m'ont servi appartiennent au Laboratoire de Physique de l'Ecole normale supérieure et m'avaient été très gracieusement prêtés par M.M. VIOLLE et BRILLOUIN, que je prie de bien vouloir agréer mes sincères remerciments.

Conformément au système de cartes que j'ai proposé en 1897 [1]), j'ai rapporté toutes les localités à une station de référence et déterminé la différence entre chacun des éléments magnétiques mesurés en un endroit X et l'élément *correspondant* [2]) de l'Observatoire de Toulouse. A cet effet, je déterminais la différence (X—Parc), grâce à M. MOUREAUX qui a bien voulu me communiquer tous les éléments magnétiques du Parc St. Maur dont j'avais besoin, et en retranchant de cette différence la différence (Toulouse—Parc) contemporaine j'obtenais la différence cherchée (X—Toulouse). Cette différence étant une fonction très lente du temps, on peut considérer comme comparables entre eux les nombres obtenus à quelques années d'intervalle; l'influence de l'altitude étant

[1]) E. MATHIAS. *Mém, de l'Acad. des Sc. de Toulouse*, 9e série, t. IX, p. 438, 1897 et *Journ. de Phys. de* 1897.

[2]) Les éléments correspondants se rapportent à des heures locales identiques.

excessivement faible, il s'ensuit que les différences (X—Toulouse), pour un élément donné et un intervalle de quelques années, sont exclusivement fonction des différences de longitude et de latitude géographiques de l'endroit X et de l'Observatoire de Toulouse.

Soit (Δ long.) et (Δ lat.) ces différences; pour une région peu étendue, la différence (X—Toulouse) devra pouvoir être représentée par une relation de la forme x (Δ long.) + y (Δ lat.), x et y étant des constantes numériques convenables.

Dans le but d'appliquer la méthode précédente à la composante horizontale, j'ai réuni 70 observations faites dans la région de Toulouse et se décomposant ainsi: 18 de M. Moureaux faites en 1895 et 1896, 4 de M. J. Fitte, mon ancien assistant, faites en 1896, et 48 de moi-même obtenues en 1895, 1896 et 1899. La formule provisoire (1), obtenue par tâtonnements,

$$(1) \qquad \Delta H = -(\Delta \text{ long.}) - 8\,(\Delta \text{ lat.})$$

a permis d'éliminér 16 [1]) observations se rapportant à des localités anomales. Les 54 observations restantes comprenaient 14 observations de M. Moureaux, 3 de M. Fitte et 37 de moi-même; elles ont fourni 54 équations à deux inconnues qui ont été résolues par la méthode des moindres carrés [2]) et ont donné la formule (2)

$$(2) \qquad \Delta H = -1{,}26\,(\Delta \text{ long.}) - 7{,}42\,(\Delta \text{ lat.})$$

dans laquelle ΔH est la différence (X—Toulouse) pour une époque moyenne voisine de 1896, cette différence étant exprimée en unités de cinquième ordre décimal, (Δ long) et (Δ lat.) étant exprimés en minutes.

Le tableau suivant montre avec quelle exactitude la formule (2) représente les observations des 54 stations considérées comme régulières:

Th. M. = Th. Moureaux, F. = Fitte, M. = Mathias.

---

[1]) Voir la note au bas de la page 82.

[2]) Par M. Caubet, calculateur de l'Observatoire de Toulouse, que je remercie de son précieux concours.

Département	Station	(Δ long.)	(Δ lat.)	Δ H obs.	Δ H calc.	Δ H (calc.– obs.)	Observ.
Ariége	1 Foix......	— 8′,95	—39′,25	+326	+302	—24	Th. M.
	2 Pamiers ...	—10′,05	—29′,65	+256	+233	—23	id.
	3 St. Girons..	+19′,45	—37′,55	+255	+254	— 1	id.
Gers	4 Auch	+53′,25	+ 1′,95	— 71	— 81	—10	id.
	5 Coudom . .	+65′,95	+21′,15	—222	—240	—18	id.
	6 Mirande ...	+63′,95	— 5′,95	— 6	— 37	—31	id.
	7 Cologne ...	+28′,75	+ 6′,75	—100	— 86	+14	M.
	8 l'Isle-Jourdain..	+23′,25	+ 0′,25	— 32	— 31	+ 1	id.
	9 Mauvezin..	+35′,1	+ 7′,15	—110	— 97	+13	id.
	10 Miradoux..	+41′,3	+23′,45	—236	—226	+10	id.
	11 Plieux.....	+43′,4	+19′,95	—201	—203	— 2	id.
	12 Riscle.....	+92′,45	+ 2′,5	—153	—135	+18	id.
	13 St. Clar....	+41′,3	+17′,3	—179	—180	— 1	id.
	14 Tournecoupe	+39′,0	+14′,8	—192	—159	+33	id.
Haute-Garonne	15 St. Gaudens.	+44′,05	—29′,75	+165	+166	+ 1	Th. M.
	16 Villefranche-de-L.....	—15′,05	—12′,85	+143	+114	—29	id.
	17 Cazères....	+22′,4	—24′,75	+187	+156	—31	F.
	18 Fronton ...	+ 4′,4	+13′,85	—105	—109	— 4	M.
	19 Grenade ...	+ 9′,95	+10′,0	— 83	— 87	— 4	F.
	20 Montastruc-la-Conseillère	— 7′,45	+ 6′,6	— 20	— 40	—20	M.
	21 Montréjeau.	+53′,55	—31′,15	+134	+164	+30	id.
	22 St. Paul-sur-Savre ...	+13′,9	+ 5′,05	— 43	— 55	—12	id.
Hautes-Pyrénées	23 Vidouze ...	+90′,55	— 9′,45	— 27	— 44	—17	id.
Lot	24 Catus.....	+ 7′,5	+56′,6	—425	—429	— 4	id.
	25 St. Géry ...	— 7′,4	+51′,9	—392	—376	+16	id.
Lot-et-Garonne	26 Agen	+51′,55	+35′,15	—315	—326	—11	Th. M.
	27 Nérac.....	+67′,05	+31′,25	—307	—316	— 9	id.
Tarn	28 Albi......	—41′,05	+18′,05	— 53	— 82	—29	id.
	29 Gaillac....	—26′,85	+17′,35	— 87	— 95	— 8	id.
Tarn-et-Garonne	30 Montauban-Beau soleil	+ 4′,25	+23′,75	—160	—181	—21	M.
	31 Montauban-Gare.....	+ 7′,1	+24′,05	—164	—187	—23	id.

Département	Station	(Δ long.)	(Δ lat.)	Δ*H* obs.	Δ*H* calc.	Δ*H* (calc.—obs.)	Observ.
Tarn et Garonne	32 Castelsarrasin.....	+20′,85	+26′,05	—195	—219	—24	Th. M.
	33 id.	id.	id.	—244	—219	+25	id.
	34 Moissac....	+22′,65	+29′,05	—234	—245	—11	M.
	35 Aucamville.	+14′,55	+11′,15	—106	—101	+ 5	F.
	36 Auvillars ..	+33′,85	+27′,8	—270	—249	+21	M.
	37 les Barthes.	+17′,0	+29′,0	—226	—236	—10	id.
	38 Beaumont-de-Lomagne	+27′,65	+15′,65	—145	—151	— 6	id.
	39 Bressols ...	+ 7′,15	+21′,15	—143	—166	—23	id.
	40 Castel-mayran...	+25′,35	+25′,05	—217	—218	— 1	id.
	41 Escazeaux..	+26′,25	+13′,15	—113	—131	—18	id.
	42 Esparsac ...	+31′,35	+17′,55	—163	—169	— 6	id.
	43 Grisolles...	+10′,25	+13′,0	— 99	—109	—10	id.
	44 Labastide St. Pierre.	+ 5′,55	+18′,15	—117	—142	—25	id.
	45 Lafrançaise.	+12′,75	+30′,75	—243	—244	— 1	id.
	46 id.	+13′,05	+31′,1	—260	—247	+13	id.
	47 Lavilledieu.	+14′,35	+25′,05	—202	—204	— 2	id.
	48 Lavit	+32′,05	+21′,05	—169	—195	—26	id.
	49 Marignac ..	+31′,6	+13′,4	—148	—139	+ 9	id.
	50 Montech...	+13′,0	+20′,65	—192	—169	+23	id.
	51 St. Arroumex	+27′,65	+22′,75	—207	—204	+ 3	id.
	52 St. Nicolas-de-la-Grave	+26′,05	+27′,15	—234	—234	0	id.
	53 Valence d'Agen...	+33′,75	+29′,55	—281	—262	+19	id.
	54 Villebrumier	+ 0′,65	+17′,85	—121	—133	—12	id.

Le tableau précédent montre que les observations des stations considérées comme régulières sont représentées avec une erreur généralement inférieure à 20 unités du cinquième ordre, c'est-à-dire avec une erreur inférieure aux erreurs d'observation en campagne. Cinq localités seulement fournissent des différences (Δ*H* calc.—Δ*H* obs.) un peu fortes et à la limite des erreurs d'observation, ce sont: Albi, Villefranche-de-Lauraguais, Montréjeau, Mirande et Tournecoupe.

Le tableau suivant montre comment se comportent par rapport à (2) les stations éliminées [1] par la formule (1):

Départe-ment	Station	(Δ long.)	(Δ lat.)	Δ*H* obs.	Δ*H* calc.	Δ*H* (calc.—obs.)	Observ.
Ariége	1 Saverdun . .	— 7′,05	—22′,35	+237	+174	—63	Th. M.
Gers	2 Lectoure. . .	+50′,55	+18′,95	—248	—204	+44	id.
	3 Ste Marie. . .	+35′,05	+ 3′,0	—117	— 66	+51	M.
	4 Solomiac . .	+33′,5	+11′,85	—187	—130	+57	id.
Haute-Garonne	5 Boussens. . .	+29′,25	—25′,6	+228	+153	—75	id.
	6 Carbonne . .	+14′,75	—19′,25	+185	+125	—60	id.
	7 Cadours . . .	+24′,15	+ 7′,1	— 34	— 83	—49	id.
	8 Cox.	+24′,9	+ 9′,1	—155	— 99	+56	id.
	9 Muret.	+ 7′,95	— 9′,05	+101	+ 57	—44	Th. M.
Lot	10 Castelnau de Bretenoux.	—22′,95	+78′,5	—520	—554	—34	M.
	11 Gramat. . . .	—16′,25	+70′,15	—551	—500	+51	id.
	12 Souillac . . .	— 1′,3	+76′,55	—614	—566	+48	id.
Tarn-et-Garonne	13 Combe-rouger. . . .	+21′,0	+14′,95	—104	—137	—33	F.
	14 Verdun-sur-Garonne. .	+13′,15	+14′,25	—169	—122	+47	M.
Tarn	15 Lavaur. . . .	—21′,45	+ 5′,15	— 44	— 11	+33	Th. M.

Parmi les 15 stations du tableau précédent on trouve Castelnau-de-Bretenoux, Comberouger et Lavaur qui donnent respectivement pour la différence (Δ*H* calc.—Δ*H* obs.) les valeurs —34, —33 et +33 qui sont tout à fait comparables à celles d'Albi, Villefranche-de-Lauraguais, etc. tandis que les 12 autres localités paraissent nettement anomales comme fournissant des différences égales ou supérieures en valeur absolue à 44 unités du cinquième ordre.

La formule (2) ne représente pas seulement la distribution régulière

[1]) Les stations éliminées se trouvaient d'abord au nombre de 16: une erreur de 10′ avait été commise par mégarde sur la latitude de Lannemezan (Htes. Pyrénées) de sorte que cette station qui est parfaitement regulière avait été indûment considérée comme fortement anomale.

de la composante horizontale dans la région représentée par les 8 départements auxquels appartiennent les stations régulières qui ont servi à la déterminer, *elle s'applique à toute la France,* abstraction faite des anomalies bien entendu. Grâce à elle, j'ai pu retrouver avec des différences généralement inférieures aux erreurs d'observation la plupart des nombres que M. MOUREAUX a déterminés dans son travail magistral sur la carte magnétique de la France, nombres qu'il a ramenés tout récemment à l'époque uniforme du 1er janvier 1896 [1]). Dans ce cas, ΔH, exprimé en unités du cinquième ordre décimal, a pour valeur

$$10^5 . H_{x,96} - 21780,$$

$H_{x,96}$ étant la composante horizontale de la station X au 1er janvier 1896 donnée par M. MOUREAUX et 0,21780 étant la composante horizontale à l'Observatoire de Toulouse pour la même date [2]).

Lorsque la différence absolue des ΔH calculés et observés est inférieure à 30 au 35 unités du cinquième ordre, on peut considérer la station X comme régulière; si la différence absolue est supérieure à 40 unités, on a vraisemblablement affaire à une *anomalie* dont l'importance est proportionnelle à la valeur absolue de cette différence. On peut ainsi séparer très aisément les stations anomales des stations régulières.

Le tableau suivant donne le résultat de cette méthode appliquée à dix-sept départements dont toutes les stations sont régulières.

Les noms de stations suivis d'un ou de deux astérisques indiquent que les observations correspondent respectivement à une situation magnétique fortement troublée ou à une perturbation magnétique.

---

[1]) TH. MOUREAUX, Réseau magnétique de la France au 1er Janvier 1896. — *Annales du Bureau central météréologique pour* 1898.

[2]) Obtenue en ajoutant à 0,19600, composante horizontale du Parc St. Maur au 1er janvier 1896, le nombre 0,02180 qui est la différence (Toulouse—Parc) pour le commencement de 1896 déduite des observations absolues faites à l'Observatoire de Toulouse.

Les cordonnées géographiques de l'Observatoire de Toulouse sont:

Longitude $= 0° 52',75$ ouest,

Latitude $= 43° 36',75$ nord.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
			1. Ain.			
Belley	—253′,45	+128′,75	0,2113	— 650	— 636	+14
Bourg	—225′,05	+155′,15	0,2090	— 880	— 867	+13
Nantua	—249′,25	+152′,45	0,2095	— 830	— 816	+14
			2. — Ardèche.			
Privas	—188′,85	+ 67′,25	0,2151	— 270	— 261	+ 9
			3. — Aube.			
Arcis-sur-Aube	—160′,05	+295′,25	0,1982	—1960	—1990	—30
Bar-sur-Aube	—195′,45	+277′,85	0,1999	—1790	—1815	—25
Bar-sur-Seine	—175′,85	+270′,25	0,2001	—1770	—1783	—13
Nogent-sur-Seine	—121′,55	+293′,25	0,1979	—1990	—2023	—33
Romilly-sur-Seine	—135′,75	+293′,95	0,1979	—1990	—2010	—20
St. Julien	—157′,95	+279′,25	0,1990	—1880	—1873	+ 7
			4. — Aude.			
Carcassonne	— 54′,25	— 23′,85	0,2201	+ 230	+ 245	+15
Castelnaudary	— 29′,35	— 17′,85	0,2196	+ 180	+ 170	—10
Limoux	— 45′,65	— 33′,75	0,2211	+ 330	+ 308	—22
Narbonne	— 93′,05	— 25′,25	0,2207	+ 290	+ 305	+15
La Nouvelle	— 94′,85	— 35′,55	0,2218	+ 400	+ 384	—16
			5. — Bouches-du-Rhône.			
Aix	—238′,75	— 4′,85	0,2214	+ 360	+ 337	—23
Arles	—189′,75	+ 3′,55	0,2198	+ 200	+ 213	+13
Aubagne	—246′,35	— 18′,75	0,2222	+ 440	+ 450	+10
Marseille	—236′,15	— 18′,35	0,2221	+ 430	+ 434	+ 4
			6. — Charente-Inférieure.			
Le Chapus	+157′,25	+134′,45	0,2062	—1160	—1195	—35
Jonzac	+114′,45	+109′,45	0,2085	— 930	— 957	—27
Marennes	+153′,55	+132′,95	0,2060	—1180	—1179	+ 1

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs).
Rochefort	+145′,55	+140′,55	0,2057	—1210	—1226	—16
La Rochelle	+158′,25	+153′,25	0,2046	—1320	—1336	—16
Royan	+148′,15	+120′,55	0,2072	—1060	—1081	—21
St. Jean d'Angely	+117′,45	+139′,45	0,2062	—1160	—1182	—22
Saintes	+125′,05	+127′,65	0,2069	—1090	—1104	—14

7. — Côte d'Or.

Beaune	—203′,75	+204′,65	0,2052	—1260	—1261	— 1
Châtillon-sur-Seine	—186′,75	+255′,75	0,2013	—1650	—1662	—12
Dijon	—215′,45	+223′,75	0,2037	—1410	—1388	+22
Is-sur-Tille	—219′,95	+234′,55	0,2032	—1460	—1463	— 3
Saulieu	—167′,75	+219′,65	0,2034	—1440	—1418	+22
Semur	—173′,25	+232′,35	0,2027	—1510	—1505	+ 5

8. — Doubs.

Baume-les-Dames	—294′,05	+224′,25	0,2046	—1320	—1293	+27
Besançon	—271′,95	+218′,05	0,2050	—1280	—1275	+ 5
Montbéliard	—321′,25	+234′,15	0,2043	—1350	—1332	+18
Morteau	—309′,25	+206′,95	0,2060	—1180	—1145	+35
Pontarlier	—293′,35	+196′,95	0,2069	—1090	—1091	— 1
St. Hippolyte	—321′,75	+222′,55	0,2051	—1270	—1246	+24

9. — Drôme.

Die	—235′,15	+ 68′,55	0,2154	— 240	— 212	+28
Dieulefit	—216′,55	+ 54′,45	0,2164	— 140	— 131	+ 9
Livron*	—202′,55	+ 69′,95	0,2152	— 260	— 264	— 4
Montélimar	—197′,75	+ 56′,65	0,2161	— 170	— 171	— 1
St. Rambert d'Albon	—201′,55	+101′,15	0,2132	— 460	— 496	—36
Valence	—205′,65	+ 78′,65	0,2144	— 340	— 324	+16

10. — Loire.

Montbrison	—156′,15	+119′,65	0,2107	— 710	— 691	+19
Roanne*	—155′,35	+146′,05	0,2091	— 870	— 888	—18
St. Etienne*	—174′,95	+110′,95	0,2116	— 620	— 603	+17

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
			11. — Lot.			
Cahors............	+ 0′,95	+ 49′,75	0,2142	— 360	— 370	—10
Figeac............	— 35′,45	+ 59′,65	0,2138	— 400	— 398	+ 2
Gourdon..........	+ 1′,95	+ 67′,55	0,2127	— 510	— 507	+ 3
			12. — Lot-et-Garonne.			
Agen (1884).......	+ 51′,55	+ 35′,15	0,2144	— 340	— 326	+14
Agen (1895).......	id.	id.	0,2146	— 320	— 326	— 6
Marmande*.........	+ 76′,95	+ 53′,65	0,2131	— 470	— 495	—25
Nérac.............	+ 67′,05	+ 31′,25	0,2147	— 310	— 316	— 6
Villeneuve-sur-Lot...	+ 45′,75	+ 47′,15	0,2139	— 390	— 407	—17
			13. — Pyrénées Orientales.			
Cerbère...........	—102′,95	— 70′,25	0,2244	+ 660	+ 631	— 9
Céret.............	— 75′.95	— 67′,05	0,2240	+ 620	+ 593	—27
Perpignan** (1885).	— 85′,55	— 54′,65	0.2231	+ 530	+ 514	—16
Perpignan (1887)...	id.	id.	0,2231	+ 530	+ 514	—16
Perpignan (1896)...	id.	id.	0,2230	+ 520	+ 514	— 6
Prades (1894)......	— 58′,05	— 60′,55	0,2232	+ 540	+ 519	—21
Prades (1895)......	id.	id.	0,2231	+ 530	+ 519	—11
			14. — Saône-et-Loire.			
Autun	—170′,05	+200′,85	0,2048	—1300	—1276	+24
Châlon-sur-Saône ...	—203′,75	+190′,65	0,2060	—1180	—1158	+22
Charolles..........	—169′,85	+169′,25	0,2071	—1060	—1042	+18
Louhans	—225′,45	+181′,05	0,2070	—1080	—1059	+21
Mâcon............	—201′,95	+162′,85	0,2082	— 960	— 954	+ 6
Tournus	—206′,65	+177′,15	0,2070	—1080	—1054	+26
			15. — Deux-Sèvres.			
Bressuire**........	+117′,55	+193′,45	0,2022	—1560	—1583	—23
Melle*............	+ 95′,55	+156′,25	0,2049	—1290	—1279	+11
Niort	+113′,55	+162′,35	0.2044	—1340	—1347	— 7
Parthenay*........	+101′.35	+182′,05	0,2033	—1450	—1478	—28
St. Maixent........	+ 99′,85	+166′,55	0,2040	—1380	—1361	+19

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
			16. — Vienne.			
Châtellerault*	+ 54′,05	+192′,45	0,2027	—1510	—1495	+15
Loudun	+ 82′,55	+204′,45	0,2019	—1590	—1621	—31
Montmorillon	+ 35′,35	+168′,25	0,2047	—1310	—1292	+18
Poitiers (1884)	+ 68′,55	+177′,55	0,2035	—1430	—1403	+27
Poitiers* (1893)	id.	id.	0,2039	—1390	—1403	—13
			17. — Haute Vienne.			
Bellac	+ 25′,05	+150′,75	0,2062	—1160	—1150	+10
Limoges	+ 10′,35	+132′,45	0,2075	—1030	— 995	+35
Rochechouart	+ 37′,55	+133′,35	0,2076	—1020	—1036	—16
St. Sulpice-Laurière .	— 1′,25	+145′,85	0,2069	—1090	—1080	+10
St. Yrieix	+ 14′,95	+114′,05	0,2088	— 900	— 865	+35

A côté de ces départements *entièrement réguliers* [1]), on en trouve 27 qui ne présentent chacun qu'une anomalie sur une moyenne de 5 à 6 stations par département [2]); le tableau suivant donne pour ces départements *presque réguliers* la comparaison des Δ H observés et calculés. Les stations anomales sont indiquées par des italiques.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
			1. — Aisne.			
Château-Thierry	—117′,25	+325′,35	0,1955	—2230	—2266	—36
Hirson (1891)	—157′,95	+377′,95	0,1926	—2520	—2605	—85
Laon (1885)	—130′,05	+357′,95	0,1930	—2480	—2492	—12
Laon (1891)	—130′,65	+358′,85	0,1926	—2520	—2498	+22

[1]) Il peut subsister un doute très sérieux sur l'entière régularité de l'*Ardèche*, dont M. Moureaux n'a visité que le chef-lieu Privas.

[2]) Le département des *Vosges* fournit 2 anomalies sur un total de 14 stations.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
Le Nouvion-en-Thiérache	—139′,15	+383′,45	0,1913	—2650	—2670	—20
St. Quentin	—110′,25	+372′,95	0,1915	—2630	—2628	+ 2
Soissons	—113′,05	+344′,95	0,1939	—2390	—2417	—27
Vervins	—145′,95	+372′,75	0,1920	—2580	—2582	— 2
Villers-Cotterets	— 97′,75	+338′,45	0,1940	—2380	—2388	— 8
			2. — Allier.			
Commentry*	— 76′,75	+161′,35	0,2070	—1080	—1101	—21
*Gannat**	—105′,15	+148′,85	0,2075	—1030	— 972	+58
Montluçon**	— 68′,15	+163′,45	0,2066	—1120	—1126	— 6
Moulins	—111′,75	+177′,25	0,2060	—1180	—1174	+ 6
La Palisse*	—130′,65	+157′,45	0,2076	—1020	—1002	+18
Vichy*	—118′,95	+150′,85	0,2079	— 990	— 969	+21
			3. — Basses Alpes.			
Barcelonnette	—311′,75	+ 46′,35	0,2179	+ 10	+ 49	+39
Digne	—285′,65	+ 28′,35	0,2189	+ 110	+ 150	+40
Forcalquier	—259′,35	+ 20′,95	0,2194	+ 160	+ 172	+12
Sisteron	—268′,75	+ 35′,15	0,2186	+ 80	+ 78	— 2
			4. — Ardennes.			
Charleville	—194′,75	+369′,85	0,1932	—2460	—2499	—39
Givet	—201′,15	+391′,85	0,1917	—2610	—2654	—44
Mézières	—194′,85	+369′,25	0,1931	—2470	—2494	—24
Rethel	—174′,85	+353′,25	0,1939	—2390	—2401	—11
Sedan*	—207′,65	+364′,85	0,1933	—2450	—2446	+ 4
Vouziers	—195′,35	+347′,45	0,1917	—2310	—2332	—22
			5. — Aveyron.			
Capdenac-Gare	— 36′,95	+ 57′,65	0,2134	— 440	— 381	+59
Millau	— 97′,75	+ 29′,15	0,2169	— 90	— 93	— 3
Rodez	— 67′,55	+ 45′,15	0,2156	— 220	— 250	—30
St. Affrique	— 86′,35	+ 20′,45	0,2175	— 30	— 43	—13
Villefranche-de-R.	— 34′,75	+ 44′,85	0,2151	— 270	— 289	—19

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
6. — Charente.						
Angoulême (1888)...	+ 77',85	+121',65	0,2078	—1000	— 999	+ 1
Barbezieux	+ 96',75	+111',45	0,2084	— 940	— 948	— 8
Cognac	+107',05	+124',05	0,2073	—1050	—1055	— 5
Ruffec	+ 75',95	+145',15	0,2065	—1130	—1174	—44
7. — Corrèze.						
Brives	— 4',15	+ 92',15	0,2110	— 680	— 678	+ 2
Tulle	— 17',95	+ 98',85	0,2107	— 710	— 710	0
Ussel	— 51',05	+115',65	0,2090	— 880	— 993	—113
8. — Creuse.						
Aubusson	— 42',35	+141',45	0,2074	—1040	— 996	+44
Boussac	— 45',75	+164',35	0,2062	—1160	—1161	— 1
Guéret	— 25',05	+153',15	0,2065	—1130	—1104	+26
9. — Dordogne.						
Belvés	+ 26',45	+ 69',85	0,2122	— 560	— 551	+ 9
Bergerac	+ 57',65	+ 74',85	0,2117	— 610	— 628	—18
Niversac	+ 39',65	+ 91',75	0,2104	— 740	— 730	+10
Nontron	+ 48',05	+115',05	0,2083	— 950	— 914	+36
Périgueux	+ 45',05	+ 95',25	0,2101	— 770	— 763	+ 7
Ribérac	+ 83',45	+ 98',05	0,2101	— 770	— 812	—42
10. — Gard.						
Alais	—157',75	+ 30',45	0,2181	+ 30	— 27	—57
Nîmes	—175',95	+ 13',35	0,2190	+ 120	+ 123	+ 3
Uzés	—177',25	+ 24',05	0,2184	+ 60	+ 45	—15
Le Vigan	—128',75	+ 22',75	0,2176	— 20	— 6	+14
11. — Haute Garonne.						
Luchon	+ 52',25	— 49',05	0,2209	+ 310	+ 298	—12
Muret	+ 7',95	— 9',05	0,2188	+ 100	+ 57	—43

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
St. Gaudens........	+ 44′,05	— 29′,75	0,2194	+ 160	+ 166	+ 6
Toulouse (1884)....	0	0	0,2175	— 30	0	+30
Toulouse* (1895)...	0	0	0,2182	+ 40	0	—40
Villefranche-de-L....	— 15′,05	— 12′,85	0,2192	+ 140	+ 114	—26
12. — Gers.						
Auch............	+ 53′,25	+ 1′,95	0,2170	— 80	— 81	— 1
Condom..........	+ 65′,95	+ 21′,15	0,2155	— 230	— 240	—10
Lectoure	+ 50′,55	+ 18′,95	0,2153	— 250	— 204	+46
Mirande	+ 63′,95	— 5′,95	0,2177	— 10	— 37	—27
13. — Gironde.						
Arcachon..........	+157′,55	+ 62′,45	0,2114	— 640	— 661	—21
Bazas	+100′,75	+ 48′,95	0,2130	— 480	— 490	—10
Blaye*............	+126′,55	+ 91′,15	0,2096	— 820	— 835	—15
Bordeaux..........	+118′,85	+ 73′,35	0,2110	— 680	— 694	—14
Langon....	+103′,15	+ 56′,75	0.2124	— 540	— 551	—11
Lesparre	+144′,55	+101′,35	0,2090	— 880	— 934	—54
Libourne..........	+101′,55	+ 77′,75	0,2109	— 690	— 704	—14
La Réole..........	+ 90′,15	+ 58′,75	0,2125	— 530	— 549	—19
14. — Indre.						
Argenton..........	— 4′,15	+178′,85	0,2042	—1360	—1322	+38
Le Blanc..........	+ 23′,45	+181′,45	0,2038	—1400	—1376	+24
Châteauroux.	— 14′,55	+191′,55	0,2039	—1390	—1403	—13
La Châtre (1892)...	— 31′,75	+178′,65	0,2075	—1030	—1285	—255
La Châtre (1893)...	— 32′,05	+178′,55	0,2067	—1110	—1284	—174
Issoudun..........	— 30′,95	+200′,55	0,2031	—1470	—1449	+21
Mers.............	— 25′,05	+183′,25	0,2044	—1340	—1328	—12
15. — Isère.						
Grenoble..........	—256′,45	+ 93′,85	0,2138	— 400	— 373	+27
St. Marcellin.......	—231′,65	+ 92′,65	0,2136	— 420	— 395	+25
La Tour-du-Pin.....	—239′,85	+117′,05	0,2118	— 600	— 566	+34
Vienne	—204′,65	+114′,95	0,2114	— 640	— 594	+46

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
16. — Jura.						
Champagnole	—267′,55	+187′,85	0,2072	—1060	—1056	+ 4
Dôle	—242′,15	+209′,35	0,2049	—1290	—1248	+42
Lons-le-Saulnier	—245′,35	+183′,55	0,2073	—1050	—1052	— 2
St. Claude	—264′,45	+167′,45	0,2086	— 920	— 909	+11
17. — Landes.						
Dax	+150′,55	+ 6′,25	0,2150	— 280	— 236	+44
Mont-de-Marsan	+117′,85	+ 16′,25	0,2154	— 240	— 269	—29
Morcenx	+142′,95	+ 25′,25	0,2140	— 380	— 367	+13
St. Martin-de-Hinx . .	+163′,55	— 1′,75	0,2161	— 170	— 192	—22
St. Sever	+121′,55	+ 8′,65	0,2158	— 200	— 217	—17
18. — Loir-et-Cher.						
Blois (1891)	+ 8′,35	+238′,25	0,2001	—1770	—1778	— 8
La Motte-Beuvron . .	— 33′,55	+238′,65	0,2006	—1720	—1728	— 8
Romorantin	— 16′,55	+224′,45	0,2013	—1650	—1644	+ 6
Vendôme	+ 23′,45	+250′,55	0,1995	—1830	—1888	—58
19. — Lozère.						
Marvejols	—109′,85	+ 55′,75	0,2150	— 280	— 277	+ 3
Mende	—121′,75	+ 54′,15	0,2150	— 280	— 248	+32
Villefort	—148′,05	+ 50′,05	0,2154	— 240	— 185	+55
20. — Haute Marne.						
Bologne*	—220′,35	+275′,75	0,2001	—1770	—1768	+ 2
Bourbonne les-Bains .	—258′,25	+260′,45	0,2014	—1640	—1607	+33
Chaumont (1884) . . .	—220′,35	+269′,55	0,2005	—1730	—1722	+ 8
Chaumont (1891) . . .	id.	id.	0,2005	—1730	—1722	+ 8
Joinville-sur-Marne**	—221′,25	+290′,25	0,1988	—1900	—1875	+25
Langres	—231′,95	+254′,95	0,2013	—1650	—1599	+51
St. Dizier	—210′,65	+302′,75	0,1981	—1940	—1981	—41
Wassy	—208′,45	+292′,95	0,1986	—1920	—1911	+ 9

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
21. — Mayenne.						
Château-Gontier	+128′,65	+253′,15	0,1979	—1990	—2039	—49
Laval* (1888).	+132′,85	+267′,65	0,1964	—2140	—2153	—13
Laval (1889).	+133′,75	+268′,35	0,1964	—2140	—2159	—19
Mayenne	+123′,75	+281′,35	0,1956	—2220	—2243	—23
22. — Sarthe.						
La Flèche	+ 92′,35	+244′,15	0,1989	—1890	—1929	—39
Mamers	+ 66′,05	+284′,15	0,1961	—2170	—2191	—21
Le Mans (1885)	+ 76′,55	+262′,45	0,1975	—2030	—2044	—14
Sablé	+108′,75	+254′,05	0,1982	—1960	—2021	—61
St. Calais	+ 43′,55	+258′,85	0,1982	—1960	—1975	—15
23. — Haute Savoie.						
Annecy	—279′,35	+137′,15	0,2108	— 700	— 665	+35
Bonneville.	—297′,85	+148′,05	0,2104	— 740	— 723	+17
Chamonix	—325′,15	+138′,65	0,2113	— 650	— 619	+31
Evian-les-Bains.	—307′,45	+166′,95	0,2100	— 780	— 851	—71
St. Julien	—277′,85	+151′,85	0,2098	— 800	— 776	+24
24. — Tarn.						
Albi	— 41′,05	+ 18′,05	0,2172	— 60	—82	—22
Castres	— 46′,35	— 0′,45	0,2188	+ 100	+62	—38
Gaillac	— 26′,85	+ 17′,35	0,2169	— 90	—95	— 5
Lavaur	— 21′,45	+ 5′,15	0,2173	— 50	—11	+40
25. — Vendée.						
Fontenay-le-Comte. . .	+134′,65	+170′,75	0,2039	—1390	—1436	—46
Luçon.	+158′,15	+171′,35	0,2033	—1450	—1470	—20
La Roche-sur-Yon. . .	+173′,95	+183′,45	0,2022	—1560	—1580	—20
Les Sables d'Olonne.	+194′,35	+173′,65	0,2026	—1520	—1533	—13
26. — Vosges.						
Bruyéres.	—316′,75	+275′,65	0,2015	—1630	—1646	—16

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	ΔH Calculé	ΔH (calc.—obs.)
Bussang	—324′,15	+256′,35	0,2023	—1550	—1493	+57
Charmes	—290′,85	+286′,45	0,2004	—1740	—1759	—19
Contrexéville.......	—265′,75	+274′,05	0,2010	—1680	—1698	—18
Darney	—276′,05	+267′,75	0,2012	—1660	—1639	+21
Epinal............	—298′,45	+273′,95	0,2014	—1640	—1656	—16
Gérardmer.........	—324′,85	+267′,95	0,2021	—1570	—1579	— 9
Mirecourt	—280′,05	+281′,15	0,2003	—1750	—1733	+17
Neufchâteau	—253′,75	+285′,35	0,1995	—1830	—1797	+33
Plombières	—301′,25	+261′,25	0,2021	—1570	—1559	+11
Remiremont........	—309′,15	+264′,45	0,2021	—1570	—1572	— 2
St. Dié	—329′,95	+279′,75	0,2015	—1630	—1660	—30
St. Maurice (1891)..	—322′,05	+254′,55	0,2022	—1560	—1483	+77
Vittel	—268′,95	+275′,55	0,2010	—1680	—1707	—27

27. — Yonne.

Auxerre...........	—127′,35	+250′,25	0,2007	—1710	—1696	+14
Avallon...........	—147′,35	+233′,35	0,2023	—1550	—1545	+ 5
Joigny............	—116′,25	+261′,15	0,2000	—1780	—1793	—13
Nuits-sous-Ravières..	—164′,95	+247′,05	0,2018	—1600	—1625	—25
Sens	—108′,15	+274′,95	0,1988	—1900	—1904	— 4
Tonnerre..........	—150′,95	+254′,45	0,2013	—1650	—1696	—46
Villeneuve-l'Archevêque*	—125′,75	+277′,45	0,1989	—1890	—1899	— 9

Le total général des départements entièrement ou presque entièrement réguliers est donc de 44, présentant 198 stations régulières contre 28 anomalies; si l'on y joint le *Tarn-et-Garonne*, d'après mes propres mesures, on peut considérer que l'aire de la distribution régulière de la composante horizontale dépasse notablement la moitié de la surface de la France, cette aire de distribution régulière étant en très grande partie située au sud du 47e parallèlle.

Par contre, il est des départements entièrement ou presque entièrement anomaux; c'est le cas du *Finistère*, des *Côtes-du-Nord*, de l'*Ille-et-Vilaine*, de la *Manche*, du *Calvados*, de l'*Eure*, de l'*Eure-et-Loir*, de la *Seine-Inférieure*, du *Pas-de-Calais*, du *Nord*, du *Puy-de-Dôme*, du *Cantal* et de la *Haute-Loire*.

Comme un assez grand nombre de ces départements anomaux sont limitrophes de départements réguliers ou presque réguliers, il s'ensuit que l'anomalie de ces départements est bien réelle et n'est pas due à une insuffisance de la formule (2). D'ailleurs, ces départements font partie d'anomalies signalées depuis longtemps, celle du plateau central (*Puy-de-Dôme, Cantal, Haute-Loire*), celle de la Bretagne et la grande anomalie du bassin de Paris découverte en 1890 par M. MOUREAUX et qui se manifeste particulièrement en Normandie et dans les départements du *Nord* et du *Pas-de-Calais*.

Il est assez curieux de voir que l'ensemble des départements de la *Mayenne*, de la *Sarthe* et du *Loir-et-Cher* forme une aire régulière qui limite au sud-ouest l'anomalie du bassin de Paris et qui pénètre comme un coin entre l'anomalie de la Bretagne et celle de la Normandie. A cette bande régulière appartiennent encore les arrondissements de Fougères et de Vitré (dans l'*Ille-et-Vilaine*) qui obéissent à la formule (2).

Il est intéressant de voir, dans des régions entièrement anomales, de véritables îlots réguliers; c'est ainsi que, dans le *Morbihan*, la région qui comprend Auray, Groix, Vannes, Belle-Isle, Quiberon, Questembert est parfaitement regulière et s'étend vraisemblablement dans la *Loire Inférieure* jusqu'à St. Nazaire, à l'embouchure de la Loire :

Stations	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H - 21780$	ΔH calc.	ΔH (calc.—obs.)
			Morbihan.			
Auray	+267',45	+244',25	0,1962	—2160	—2149	+ 11
Ile de Groix	+294',25	+241',85	0,1962	—2160	—2164	— 4
Guillac	+236',65	+259',55	0,1969	—2090	—2223	—133
Josselin	+240',25	+260',55	0,1968	—2100	—2236	—136
Lorient* (1893)	+289',15	+248',85	0,1960	—2180	—2211	— 31
Lorient (1896)	+289',75	+249',05	0,1942	—2360	—2213	+147
Palais (Belle-Isle)	+276',95	+224',25	0,1975	—2030	—2013	+ 17
Ploërmel (1888)	+230',95	+259',05	0,1969	—2090	—2212	—122
Ploërmel (1893)	id.	+259',15	0,1965	—2130	—2214	— 84
Pontivy (1888)	+265',25	+266',65	0,1941	—2370	—2312	+ 58
Pontivy (1889)	+264',95	+266',85	0,1945	—2330	—2313	+ 17
Questembert	+234',45	+214',55	0,1970	—2080	—2090	— 10
Quiberon (1893)	+274',45	+232',05	0.1969	—2090	—2067	+ 23

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	Δ*H* Calculé	Δ*H* (calc. — obs.)
Quiberon (1896)	+274′,25	+284′,85	0,1965	—2130	—2066	+ 64
Vannes (1893)	+252′,75	+243′,65	0,1965	—2130	—2126	+ 4

Loire-Inférieure.

Stations.	(Δ long.)	(Δ lat.)	H_{96}	$10^5.H$ — 21780	Δ*H* Calculé	Δ*H* (calc. — obs.)
Ancenis.	+158′,55	+225′,55	0,1989	—1890	—1873	+ 17
Châteaubriant	+170′,75	+246′,15	0,1978	—2000	—2364	—364
Nantes (1884).	+180′,95	+217′,95	0,1999	—1790	—1845	— 55
Nantes (1885).	id.	id.	0,1998	—1800	—1845	— 45
Nantes (1896).	id.	id.	0,1987	—1910	—1845	+ 65
Paimboeuf (1893). . .	+209′,55	+220′,45	0,1979	—1990	—1900	+ 90
Paimboeuf (1896). . .	+208′,35	+220′,25	0,1997	—1810	—1896	— 86
Pornic.	+213′,25	+210′,05	0,1996	—1820	—1827	— 7
St. Nazaire.	+220′,35	+219′,45	0,1987	—1910	—1906	+ 4

Il semble donc bien qu'on doive considérer les anomalies de la composante horizontale comme se projetant sur un fond régulier dont la distribution est donnée par la formule (2).

Toutefois cette formule, si satisfaisante en ce sens qu'elle démontre à la fois l'admirable régularité des mesures de M. Moureaux et la précision des mesures faites dans la région de Toulouse, n'est pas définitive, car les différences entre les nombres calculés et observés sont négatives dans l'*ouest* et dans le *nord* de la France et positives dans l'*est* et le *sud-est*; les valeurs absolues des coefficients de (Δ long.) et de (Δ lat.) sont donc légèrement trop grandes.

Le calcul des corrections à apporter à ces coefficients sera fait par les moindres carrés en utilisant 400 stations régulières, visitées par M. Moureaux ou moi-même, et appartenant à toutes les régions de la France. C'est la formule ainsi obtenue qui permettra le triage définitif des stations régulières et anomales et donnera, en grandeur et en signe, la valeur des anomalies pour la composante horizontale. On pourra, alors seulement, poser relativement à la constance et à l'intensité des anomalies de la composante horizontale *dans le temps*, des problèmes qui devront être résolus ultérieurement.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT EINER ELEKTROMAGNETISCHEN BEGRÜNDUNG DER MECHANIK

VON

W. WIEN.

Herr H. A. Lorentz hat vor kurzem (Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam 31 März 1900) die Gravitation auf elektrostatische Anziehungen zwischen den aus Ionen bestehenden Elementen eines Körpers zurück zu führen gesucht. Er macht zu diesem Zweck die Annahme, dass die Anziehung zwischen positiver und negativer Elektrizität die Abstossung zwischen gleichnamigen Elektrizitäten überwiegt. Ich bin dadurch angeregt worden, Betrachtungen über denselben Gegenstand zu veröffentlichen, die ich schon vor längerer Zeit angestellt habe, wobei ich indessen über den Lorentz'schen Standpunkt noch hinaus gehe.

Es ist zweifellos eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Physik die beiden zunächst vollständig isolirten Gebiete der mechanischen und elektromagnetischen Erscheinungen mit einander zu verknüpfen und die für jedes geltenden Differentialgleichungen aus einer gemeinsamen Grundlage abzuleiten. Maxwell und Thomson und anschliessend Boltzmann und Hertz haben den zunächst sicherlich naturgemässen Weg eingeschlagen, die Mechanik als Grundlage zu wählen und aus ihr die Maxwell'schen Gleichungen abzuleiten. Zahlreiche Analogieen, die zwischen elektrodynamischen und hydrodynamischen sowie elastischen Vorgängen bestehn, schienen immer wieder auf diesen Weg hinzuweisen. Die Hertz'sche Mechanik scheint mir ihrer ganzen Anlage nach dafür ersonnen zu sein nicht nur die mechanischen sondern auch die elektromagnetischen Erscheinungen zu umspannen. Dass eine mechanische Ableitung der Maxwell'schen Elektrodynamik möglich ist, hat Maxwell bekanntlich selbst gezeigt.

Diese Untersuchungen haben zweifellos das grosse Verdienst, nachgewiesen zu haben, dass beiden Gebieten etwas gemeinschaftliches zu Grunde liegen muss, und dass die gegenwärtige Trennung nicht in der Natur der Sache begründet ist. Andererseits aber scheint mir aus diesen Betrachtungen mit Sicherheit hervor zu gehen, dass das System unserer bisherigen Mechanik zur Darstellung der elektromagnetischen Vorgänge ungeeignet ist.

Niemals wird man die complizirten mechanischen Modelle, die den für spezielle technische Zwecke ersonnenen Maschinen nachgebildet sind, als ein endgültig befriedigendes Bild für die innere Zusammensetzung des Aethers anerkennen.

Ob die HERTZ'sche Mechanik, deren Aufbau in der That für die Aufnahme sehr allgemeiner kinematischer Zusammenhänge besonders geeignet ist, zweckmässigeres leistet, muss dahingestellt bleiben. Vorläufig hat sie auch nicht die allereinfachsten Vorgänge, die ausserhalb der Kinematik liegen, darzustellen vermocht.

Viel aussichtsvoller als Grundlage für weitere theoretische Arbeit, scheint mir der umgekehrte Versuch zu sein, die elektromagnetischen Grundgleichungen als die Allgemeineren anzusehn, aus denen die mechanischen zu folgern sind.

Die eigentliche Grundlage würde der Begriff der elektrischen und magnetischen Polarisation im freien Aether bilden, die durch die MAXWELL'schen Differentialgleichungen mit einander zusammenhängen. Wie diese Gleichungen am besten aus den Thatsachen abgeleitet werden können, ist eine Frage mit der wir uns hier nicht zu beschäftigen haben.

Nennen wir X, Y, Z die Componenten der elektrischen, L, M, N die der magnetischen Polarisation, A die reziproke Lichtgeschwindigkeit x, y, z die rechtwinkligen Coordinaten, so haben wir

$$1)\qquad \begin{aligned} A\frac{\partial X}{\partial t} &= \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} & \qquad A\frac{\partial L}{\partial t} &= \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \\ A\frac{\partial Y}{\partial t} &= \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z} & \qquad A\frac{\partial M}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} \\ A\frac{\partial Z}{\partial t} &= \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x} & \qquad A\frac{\partial N}{\partial t} &= \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \end{aligned}$$

Als Integrationsrestanten ergeben sich hieraus das elektrische und

magnetische Quantum, wenn wir die Gleichungen 1) beziehentlich nach x, y, z differenziren und addiren. Es ist dann nämlich

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}\right)=0, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial L}{\partial x}+\frac{\partial M}{\partial y}+\frac{\partial N}{\partial z}\right)=0$$

also

$$2) \quad \frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}=-4\pi\varepsilon, \quad \frac{\partial L}{\partial x}+\frac{\partial M}{\partial y}+\frac{\partial N}{\partial z}=-4\pi m$$

wo ε und m von der Zeit unabhängig, also zeitlich und veränderliche Quanten sind.

Multiplizirt man die erste Reihe der Gleichungen 1) mit $\frac{X}{4\pi}$, $\frac{Y}{4\pi}$, $\frac{Z}{4\pi}$, die zweite mit $\frac{L}{4\pi}$, $\frac{M}{4\pi}$, $\frac{N}{4\pi}$, und addirt sie sämmtlich, so erhält man nach partieller Integration über einen geschlossenen Raum, dessen Oberflächennormale n und Oberflächenelement dS sein möge, den Satz

$$3) \quad \frac{1}{8\pi}\frac{d}{dt}\int\int\int dx\,dy\,dz\,(X^2+Y^2+Z^2+L^2+M^2+N^2)$$
$$=\int dS[(YN-ZM)\cos(xn)+(ZL-XN)\cos(ny)+(XM-YL)\cos(nz)]$$

Verschwinden an der Oberfläche entweder X, Y, Z oder L, M, N so haben wir

$$4) \quad \frac{1}{8\pi}\int\int\int dx\,dy\,dz\,(X^2+Y^2+Z^2+L^2+M^2+N^2)=\text{const.}$$

Den linksstehenden, über einen genügend grossen Raum summirt immer constant bleibenden Ausdruck, nennen wir die elektromagnetische Energie.

Wir machen nun die Annahme, dass die mechanischen Vorgänge auch elektromagnetischer Natur sind, sich also aus den betrachteten Grundlagen entwickeln lassen.

Wir nehmen hierfür zunächst an, dass das als Materie bezeichnete Substrat aus positiven und negativen elektrischen Quanten zusammengesetzt ist und zwar aus solchen Elementarquanten, die wir einfach als Convergenzpunkte elektrischer Kraftlinien anzusehen haben.

Wir müssen indessen einem solchen Elementarquantum eine gewisse Ausdehnung beilegen, weil sonst der hierdurch repräsentirte Energievorrath unendlich gross im Vergleich mit dem Quantum selbst wäre. Da die ganze Materie sich aus diesen Quanten aufbauen soll, so müssen diese so klein angenommen werden, dass die Atomgewichte ganze Vielfache derselben sind. Das positive Elementarquantum ist ferner als durch eine gewisse kleine Strecke vom negativen entfernt anzusehn.

Dass die Materie aus solchen Dipolen sich zusammensetzt, ist kaum eine besondere Annahme, sondern wohl von allen Physikern gegenwärtig zugegeben. Bisher nahm man nun ausserdem noch ponderable Substanz an, die wir mit diesen Quanten identificiren wollen.

Die Aussage, dass sowohl die Materie als die Elektrizität atomistisch aufgebaut ist, ist nach unserer hier vertretenen Anschauung gleich bedeutend.

Der Aether selbst ist nach dem Vorgange von Lorentz als ruhend anzusehen. Ortsveränderungen können nur bei den elektrischen Quanten vorkommen, von einer Bewegung des Aethers zu sprechen würde nach dem hier zu verfolgenden Grundsatz keinen Sinn haben.

Alle Kräfte sind auf die bekannten elektromagnetischen, im Sinne Maxwell's also auf Spannungen im Aether zurückzuführen, obwohl der der Elastizitätslehre entnommene Begriff kaum noch bedeutungsvoll ist.

Bei kleinen Geschwindigkeiten der bewegten Quanten sind es elektrostatische Kräfte die zwischen den Quanten wirksam sind.

Ob eine Zurückführung der Molekularkräfte auf solche Kräfte möglich ist, muss zunächst dahingestellt bleiben. Klar ist nur, dass man durch verschiedene Gruppirungen von positiven und negativen Quanten in verschiedenen Entfernungen sehr complizirte Wirkungen erhalten kann. Durch diese Annahme würde man die Schwierigkeit verringern, welche der Michelson'sche Interferenzversuch der Theorie ruhenden Aethers bisher gemacht hat.

Herr H. A. Lorentz hat darauf aufmerksam gemacht (Versuch einer Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern Leiden 1895), dass die Länge eines Körpers in der Richtung der Erdbewegung durch die Geschwindigkeit v dieser Bewegung im Verhältniss $\sqrt{1-A^2 v^2}$ verkürzt wird, wenn die Molekularkräfte durch elektrostatische Kräfte ersetzt werden können.

Damit wäre das Michelson'sche Ergebniss erklärt, wenn man von der

Molekularbewegung selbst Abstand nehmen kann. Wie weit dies zutrifft muss durch gastheoretische Untersuchungen gezeigt werden.

Für die Erklärung der Gravitation müssen wir, wie LORENTZ auseinander gesetzt hat, zwei verschiedene Arten elektrischer Polarisationen annehmen. Jede genügt für sich den MAXWELL'schen Gleichungen. Ausserdem ist bei statischem Felde

$$X = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \qquad Z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

und die Energie

$$\frac{1}{8\pi}\iiint dx\,dy\,dz \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2$$
$$= \frac{1}{8\pi}\int dS \frac{d\varphi}{dn}\varphi - \frac{1}{8\pi}\iiint dx\,dy\,dz\,\varphi\,\Delta\varphi.$$

Verschwindet φ oder $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ an der Oberfläche des Raumes, so ist die Energie

$$= -\frac{1}{8\pi}\iiint dx\,dy\,dz\,\varphi\,\Delta\varphi.$$

Nun ist nach 2) $\Delta\varphi = -4\pi\varrho$, $\varphi = \iiint \frac{dx\,dy\,dz\,\varrho}{r}$, also ist das Integral

$$= \frac{1}{2}\iiint \frac{dx\,dy\,dz\,\varrho}{r}\iiint dx'\,dy'\,dz'\,\varrho'$$

$$= \iiiiiint \frac{\varrho\varrho'\,dx\,dy\,dz\,dx'\,dy'\,dz'}{r}$$

Befinden sich in der Entfernung r zwei gleichnamige Quanten

$$e = \varrho\,dx\,dy\,dz$$
$$e' = \varrho'\,dx'\,dy'\,dz'$$

so ist die Energie

$$5)\qquad \frac{ee'}{r} = -\int_{\infty}^{r} \frac{e\,e'}{r^2}\,dr;$$

diese Energie ist durch Arbeitsleistung hervorgebracht gegen eine zwischen den Quanten wirkende abstossende Kraft im Betrage von

$$6)\qquad \frac{ee'}{r^2}.$$

Hierdurch ist die zwischen zwei Quanten wirkende Kraft definirt. Dies Gesetz muss für jede der beiden Polarisationen gelten.

Treten positive und negative Quanten in Wechselwirkung, so ist die LORENTZ'sche Annahme die, dass die dann auftretende anziehende Kraft in einem bestimmten Verhältniss grösser ist, als die abstossende zwischen gleichnamigen. Auf grössere Entfernungen wirken die Dipole so, als ob das positive und negative Quantum an derselben Stelle läge. Also erhält man durch die Gesammtwirkung der negativen und positiven Quanten auf einen zweiten Dipol einen Ueberschuss in der Anziehung.

Diese Erklärung der Gravitation hat die unmittelbare Consequenz, dass ihre Störungen sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und sie selbst eine Modification durch die Bewegung der sich anziehenden Körper erfahren muss. LORENTZ hat untersucht, ob diese Modificationen der Gravitation die Anomalien in der Bewegung des Merkur erklären können, hat indessen ein negatives Resultat gefunden. Einzelne Astronomen haben für die Ausbreitung der Gravitation eine grössere Geschwindigkeit als die Lichtgeschwindigkeit annehmen zu müssen geglaubt. Von einer Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitation selbst, als einer statischen Kraft, kann man indessen nicht sprechen.

Dies wäre nur dann sinngemäss, wenn man die Gravitation stärken oder schwächen und dann die Ausbreitunggeschwindigkeit der hierdurch hervorgerufenen Störungen beobachten könnte.

Da aber die Gravitation immer unveränderlich wirkt, so können nur die ausserordentlich kleinen Aenderungen in Frage kommen, welche durch die Bewegung hervorgerufen werden, die wie LORENTZ gezeigt hat, von zweiter Ordnung sind.

Die Trägheit der Materie, welche neben der Gravitation die zweite unabhängige Definition der Masse giebt, lässt sich ohne weitere Hypothesen aus dem bereits vielfach benutzten Begriff der elektromagnetischen Trägheit folgern.

Das elektrische Elementarquantum denken wir uns als einen elektrisirten Punkt. Die von einem solchen bewegten Punkt ausgehenden Kräfte und Polarisationen sind von HEAVISIDE (Electrical papers Band II) abgeleitet.

Da sich immer gleich grosse positive und negative Quanten zusammen bewegen, so heben sich, in einer Entfernung die gross gegen ihren Abstand ist, die von ihnen ausgehenden Kräfte, abgesehn von der oben besprochenen Gravitation, und die Polarisationen auf. Doch nehmen

wir im folgenden die Ausdehnung der Quanten selbst so klein gegen ihren Abstand an, dass die Energie jedes einzelnen so gross ist, als ob das zweite nicht vorhanden wäre.

Nach einer Berechnung von SEARLE (Phil. Mag. 44 S. 340 1897) gehen dieselben Polarisationen von einem Ellipsoid aus, das in der Richtung seiner Axe a mit der Geschwindigkeit v bewegt wird, dessen andere beiden Axen $\frac{a}{\sqrt{1-A^2v^2}}$ sind, und das dieselbe Ladung auf seiner Oberfläche trägt. Das Verhältniss der Axen hängt daher von der Geschwindigkeit ab.

Die Energie eines solchen Ellipsoids ist nach SEARLE

$$E = \frac{e^2}{2a}\left(1 + \frac{1}{3}A^2v^2\right).$$

Das Ellipsoid mit denselben Axen hat im Zustand der Ruhe die Energie

$$\mathfrak{E} = \frac{e^2}{2a}\frac{\sqrt{1-A^2v^2}}{Av} arc\, sin\, Av.$$

Nun darf naturgemäss $\mathfrak{E}$, die Energie des ruhenden Ellipsoids die Geschwindigkeit v nicht enthalten.

Es ist also, da e unveränderlich ist, a variabel

$$2a = \frac{e^2\, arc\, sin\, Av\sqrt{1-A^2v^2}}{Av\,\mathfrak{E}}$$

$$E = \mathfrak{E}\,\frac{Av(1+\frac{1}{2}A^2v^2)}{\sqrt{1-A^2v^2}\, arc\, sin\, Av}$$

oder durch die Reihenentwickelung

7) $$E = \mathfrak{E}\,(1 + \tfrac{2}{3}A^2v^2 + \tfrac{16}{45}A^4v^4 \ldots\ldots)$$

Die durch die Bewegung hervorgebrachte Energievermehrung ist also in erster Näherung

$$\frac{2}{3}\,\mathfrak{E}\,A^2v^2 = \frac{m}{2}v^2$$

also die träge Masse $m = \frac{4}{3}\,\mathfrak{E}\,A^2$.

Hiernach wäre die durch Trägheit definirte Masse nur bei kleinen Geschwindigkeiten constant und würde mit grösser werdender Geschwinkeit zunehmen. Da die Trägheit der Anzahl der Quanten, aus denen sich ein Körper zusammensetzt, proportional ist, ebenso die von diesem Körper ausgehende Gravitation, so folgt, dass die durch die Trägheit definirte Masse der durch die Gravitation bestimmten proportional sein muss. Lassen wir einen Körper, dessen Masse $m = \frac{4}{3}\mathfrak{E} A^2$ ist, bis in die Entfernung r von einem Körper von der Masse M anziehen, so ist der elektromagnetische Energievorrath der Gravitation um den Betrag

$$\frac{\varepsilon \frac{4}{3}\mathfrak{E} A^2 M}{r}$$

vermindert, wo ε die Gravitationsconstante bezeichnet.

Diese Energie ist zur Herstellung der Geschwindigkeit v in Bewegungsenergie verwandelt. Wir haben also

$$\frac{2}{3}\mathfrak{E} A^2 v^2 \left(1 + \frac{8}{15} A^2 v^2 \ldots .\right) = \varepsilon \frac{\frac{4}{3}\mathfrak{E} A^2 M}{r}$$

oder da $v = \dfrac{dr}{dt}$ ist

$$8) \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{\varepsilon M}{r}\left(1 - \frac{8}{15} A^2 \left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right)$$

Hierfür lässt sich schreiben

$$9) \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \left(1 + \frac{16}{15} A^2 \frac{\varepsilon M}{r}\right) = \frac{\varepsilon M}{r}.$$

Würden sich die Massen M und m nach dem WEBER'schen Gesetz anziehen, so hätte man

$$m\frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{\varepsilon m M}{r^2}\left\{1 - \frac{A^2}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r A^2 \frac{d^2 r}{dt^2}\right\}.$$

Multipliziren wir mit $\dfrac{dr}{dt}$ und integriren so haben wir

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{\varepsilon M}{r}\left[1 - \frac{A^2}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right],$$

wobei die Integrationsconstante so bestimmt ist, dass der Körper in unendlicher Entfernung in Ruhe ist.

Schreiben wir diese Gleichung.

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2\left(1 + A^2\frac{\varepsilon M}{r}\right) = \frac{\varepsilon M}{r} \tag{10}$$

so stimmt dieselbe bis auf den Faktor $\frac{16}{15}$ statt 1 mit der Gleichung 9) überein. Durch die Berücksichtigung der zweiten Näherung für die Trägheit erhalten wir also annähernd dieselbe Wirkung zwischen den beiden Massen, als wenn die Massen selbst unveränderlich wären, dafür aber anstatt des NEWTON'schen das WEBER'sche Gesetz gelten würde.

Bekanntlich ist das WEBER'sche Gesetz mit gewissem Erfolg auf die Theorie der Merkurbewegung angewandt worden.

Eine genaue Prüfung dieser Untersuchungen und Erweiterung durch Anwendung auf andere schnelllaufende Himmelskörper würde uns zu einer Vergleichung unserer Ergebnisse mit der Erfahrung führen. Doch ist hierbei zu berücksichtigen, dass neue Glieder gleicher Ordnung durch die Bewegung in gekrümmter Bahn hinzukommen. Die Rechnung wäre daher noch für einen in elliptischer Bahn sich bewegenden Körper zu ergänzen.

So grosse Geschwindigkeiten, wie sie nötig sind damit das Quadrat der Geschwindigkeit mit dem der reziproken Lichtgeschwindigkeit multiplicirt, nicht zu klein wird, haben wir nur bei den Kathodenstrahlen.

Die schnellsten, bisher erzeugten Strahlen haben $\frac{1}{3}$ Lichtgeschwindigkeit. Hier wäre die scheinbare Zunahme der Masse etwa 7 %; die geringste Geschwindigkeit ist $\frac{1}{30}$ Lichtgeschwindigkeit (Vgl. LENARD Wien. Ber. Okt. 1899), die entsprechende Zunahme der Masse betrüge hier nur 0,07 %. Eine Vergrösserung der Masse im Vergleich zur elektrischen Ladung bei Kathodenstrahlen grosser Geschwindigkeit ist in der That in den LENARD'schen Beobachtungen enthalten. (Wied. Ann. 64 S. 287 1898 u. a. a. O). Doch sind die von LENARD gefundenen Unterschiede viel zu gross um ihre Erklärung nur in der elektromagnetischen Trägheit zu finden.

Indessen sind diese quantitativen Messungen noch nicht als endgiltig anzusehn.

Beschränken wir uns auf kleine Geschwindigkeiten, so haben wir für die Bewegungsenergie denselben Ausdruck, den die Mechanik für die

lebendige Kraft aufstellt. Die Grösse der Beschleunigung lässt sich aber nicht ohne Weiteres hier aus ableiten.

Die Beschleunigung setzt eine Veränderlichkeit der Geschwindigkeit voraus. Die Ausdrücke für die elektromagnetische Energie sind aber nur unter der Voraussetzung eines von der Zeit unabhängigen Wertes der Geschwindigkeit abgeleitet.

Für veränderliche Geschwindigkeit ist das Problem eines bewegten elektrischen Quantums strenge bisher nicht gelöst worden.

Doch können wir aus den MAXWELL'schen Gleichungen ein Kriterium über die Grösse des Fehlers gewinnen, den wir machen, wenn wir die Ausdrücke für die Energie auch für veränderliche Geschwindigkeit benutzen.

Die elektrischen und magnetischen Polarisationen sind in unserem Fall wenn die Bewegung in der Richtung x vor sich geht

$$X = \frac{\partial U}{\partial x}(1 - A^2 v^2), \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial U}{\partial z}$$

$$M = -Av\frac{\partial U}{\partial z}, \quad N = Av\frac{\partial U}{\partial y}, \quad L = 0$$

$$U = \frac{e}{\sqrt{r^2 - A^2 v^2 \varsigma^2}}, \qquad \varsigma^2 = x^2 + y^2.$$

Dabei ist das Coordinatensystem mit dem bewegten Punkt fest verbunden.

Diese Ausdrücke genügen den MAXWELL'schen Gleichungen, wenn $\frac{d}{dt} = -v\frac{\partial}{\partial x}$ ist, und führen zu der Gleichung

$$(1 - A^2 v^2)\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0.$$

Ist aber v von t abhängig, so haben wir

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} - v\frac{\partial}{\partial x}.$$

Soll unser Wert für x allgemein gelten, so muss also

$$\frac{\partial X}{\partial t} \text{ klein gegen } v\frac{\partial X}{\partial x} \text{ sein.}$$

Nun ist

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial x \partial t} U(1 - A^2 v^2).$$

also muss

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial U}{\partial x}(1 - A^2 v^2)\right] \text{ klein gegen } v\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}(1 - A^2 v^2)$$

oder

$$A^2 x \frac{\partial v}{\partial t} \text{ klein gegen } 1 - A^2 v^2 \text{ sein.}$$

Ebenso ergeben die Werte von Y, Z und M, N dass

$$(1 - A^2 v^2)\left[x^2 + (1 - A^2 v^2)\varrho^2\right]\frac{\partial v}{\partial t} - \left[2x^2 - (1 - A^2 v^2)\varrho^2\right] A^2 v^2 \frac{\partial v}{\partial t}$$

klein gegen $3x(1 - A^2 v^2) v^2$ sein muss.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Dimensionen des Raumes, in welchem die Energie wesentlich in Betracht kommt, genügend klein sind. Denn die zu vernachlässigenden Glieder enthalten alle die Lineardimensionen in einer höheren Potenz als die zweite. Doch darf $\frac{dv}{dt}$ nicht zu gross und die absolute Geschwindigkeit v nicht zu klein sein.

Wenn diese Vernachlässigung zulässig ist, so können wir für die Aenderung der Bewegungsenergie setzen.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m}{2}v^2\right) = m v \frac{dv}{dt} = K\frac{dr}{dt}dt = m\frac{dr}{dt}\frac{d^2 r}{dt^2}.$$

Wenn K die elektrische Kraft bezeichnet. Wir haben auf diese Weise das erste und zweite NEWTON'sche Bewegungsgesetz erhalten.

Denn wenn keine äussere Kraft einwirkt, so ist das Trägheitsgesetz einfach das Gesetz der Erhaltung der elektromagnetischen Energie und das zweite NEWTON'sche Gesetz sagt hier aus, dass die während dt von der Kraft geleistete Arbeit gleich der entsprechenden Aenderung der elektromagnetischen Energie ist.

Das dritte NEWTON'sche Gesetz, das die Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung behauptet, gilt für alle elektrostatischen Kräfte zwischen elektrischen Quanten. Die mechanischen Kräfte müssen von unserm Standpunkt aus mit solchen Kräften identificirt werden. Da wir die

Annahme ruhenden Aethers machen, so gilt das Gesetz für die allgemeinen elektromagnetischen Kräfte nicht.

Der Satz vom Parallelogramm der Kräfte ist in unsern Grundlagen in sofern enthalten als er für elektrischen Polarisationen und für die zwischen zwei elektrischen Quanten wirkenden Kräfte gilt.

Was schliesslich die festen Verbindungen anlangt, die zwischen mehreren elektrischen Massen existiren können, so würde es solche streng genommen von unserm Standpunkt aus nicht geben. Es können nur Kräfte auftreten die sich gegenseitig im Gleichgewicht halten. Wenn z. B. ein Pendel schwingt, so wirkt die Schwerkraft so lange dehnend auf die Pendelschnur, bis die hervorgerufenen elastischen Kräfte gleich gross geworden sind. Solche Kräfte, welche keine Arbeit leisten, sind in der bekannten LAGRANGE'schen Form einzuführen.

Man kann die hier skizzirte Begründung der Mechanik als der HERTZ'schen diametral entgegengesetzt bezeichnen. Die festen Verbindungen, welche bei HERTZ zu den Voraussetzungen gehören, zeigen sich hier als Wirkung verwickelter Einzelkräfte. Ebenso ist das Gesetz der Trägheit eine verhältnissmässig späte Consequenz aus den elektromagnetischen Voraussetzungen. Während die HERTZ'sche Mechanik offenbar darauf abzielt, die elektromagnetischen Gleichungen als Folgerungen zu liefern, ist hier das Verhältnis gerade umgekehrt. In Bezug auf logischen Aufbau, kann sich natürlich eine elektromagnetisch begründete Mechanik mit der HERTZ'schen nicht messen, schon weil das System der MAXWELL-schen Differentialgleichungen überhaupt noch keine genau kritische Bearbeitung gefunden hat, aber sie hat, wie mir scheint, einen sehr erheblichen Vorzug, dass sie nämlich, wie gezeigt wurde, über die gewöhnliche Mechanik hinausgeht, die hiernach nur als erste Näherung zu bezeichnen ist. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben für oder gegen sie durch die Erfahrung zu entscheiden.

UEBER DIE LAGE DER VOLUMEN- UND ENERGIEFLÄCHE EINES KRYSTALLS UND SEINER SCHMELZE

VON

G. TAMMANN.

Zur Prüfung der früher vom Verfasser beschriebenen Lage der Volumenflächen eines Krystalls und seiner Schmelze war es erwünscht, die Unterschiede der specifischen Volumen eines Krystalls und seiner Schmelze nicht nur für Zustandspunkte in der Nähe der Schmelzcurve kennen zu lernen, sondern dieselben auch ins Zustandsgebiet der unterkühlten Flüssigkeit, so weit als möglich, zu verfolgen, um wo möglich, wenn auch nur durch Extrapolation die Lage der Curve, in der sich die beiden Volumenflächen schneiden, zu erfahren.

Zu diesem Zweck wurde die Bestimmung der Differenz der specifischen Volumen zweier Stoffe, des Benzophenons und des Piperins, deren spontanes Krystallisationsvermögen gering ist, unternommen. Bei der Bestimmung der Schmelzcurven stellte sich aber heraus, dass das Piperin bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt 128° im Laufe einiger Stunden eine theilweise Veränderung erleidet, die eine genauere Feststellung seiner Schmelzcurve und der Volumenänderungen beim Schmelzen auf derselben unmöglich macht.

1. *Bestimmung der Volumenänderung* Δv *beim Schmelzen des Benzophenons unter dem Druck* 1 *kgr. pro* 1 *qcm.*

Nur bei der Krystallisation von wenig unterkühlten Schmelzen bilden sich vollkommen klare Krystalle, die keine Hohlräume enthalten. Die Thatsache wurde zur Bestimmung von Δv zu verwerten gesucht, indem man zuerst die Länge des ein cylindrisches Rohr ganz ausfüllenden Krystalls und dann die Säulenlänge seiner Schmelze maass.

In Röhren vom inneren Radius $\rho = 2.1$ mm. wurde Benzophenon vom Schmelzp. 47.8° geschmolzen. Nach Evacuirung und Schliessung der Röhren wurden dieselben in einem Thermostaten, dessen Temperatur 16° betrug, senkrecht aufgestellt. Zur Beschleunigung des Eintrits spontaner Krystallisation enthielten die Röhren je ein Stückchen Platindrath, von dem aus die Krystallisation im Laufe einiger Stunden erfolgte. Nach dreimal 24 Stunden war eine Säule von gegen 160 mm. krystallisirt. Die Beimengungen, die das Präparat enthielt, verblieben zum grössten Theil in den obersten Flüssigkeitsschichten, die sich mit der Zeit sogar trübten. Durch diese Anreicherung der Beimengungen in der Flüssigkeit wurde die Krystallisationsgeschwindigkeit sehr erheblich verringert. Nach Oeffnen der Röhren wurde der flüssig gebliebene Theil entfernt und das polyedrische Ende des Krystalls mit einem erwärmten Metallcylinder von ebener basis zur Messung der Krystalllänge geebnet. Nach Schmelzung des Krystalls und Abkühlung der Schmelze auf die Temperatur, bei der die Länge des Krystalls gemessen war, bestimmte man die Länge der Flüssigkeitssäule bis zum Meniscus und die Höhe des Meniscus (h). Um die Lage der Flüssigkeitssäule mit ebener Oberfläche zu erhalten, hat man zur ersten Länge noch $\frac{h}{2} - \frac{h^3}{6\rho^2}$ zu addiren. Bei 44.°7 wurde die Länge der Flüssigkeitscylinder in zwei Röhren zu 157.5 und 159.1 mm. und die Contraction dieser Cylinder bei der Krystallisation zu 14.4 und 14.9 mm. bestimmt. Hieraus ergiebt sich die Volumenänderung bei der Krystallisation pro 1 cbcm. flüssigen Benzophenons bei 44.°7 zu 0.0914 und 0.0936 cbcm. und die Volumenänderung pro 1 gr. zu 0.0832 und 0.0852 cbcm., wenn das specifische Gewicht des flüssigen Benzophenons bei 44°.7 1.0988 beträgt. Von diesen Volumenänderungen ist die zweite als richtiger zu betrachten, da in diesem Falle die Krystallsäule fehlerloser ausgebildet war als im ersten.

Dieses Verfahren der Bestimmung von Δv ist nicht allgemein anwendbar, da in vielen Fällen nicht ein sondern mehrere, von einander durch Flüssigkeitsschichten getrennte, Krystallfäden entstehn, zwischen denen sich bei weiterem Fortschreiten der Krystallisation Hohlräume bilden. Durch Verengerung des Rohrlumens wird die Krystallisationsgeschwindigkeit ceteris paribus stark herabgesetzt, wahrscheinlich weil sich hier die Convectionsströme, welche die an Beimengungen reicheren Schichten an der Krystallisationsgrenze fortschaffen, schwieriger ausbilden.

Krystallisirt man unter höheren Drucken, so findet auch bei tieferen Unterkühlungen die Bildung von Hohlräumen im Krystall nicht statt. Krystallisirt man Benzophenon im Glasrohr bei 20° unter dem Schmelzpunkt und unter Drucken über 300 kgr., so ist ein Unterschied in der Durchsichtigkeit des Flüssigen und Krystallisirten nicht mehr bemerkbar. Deshalb giebt die Bestimmung von Δv bei höheren Drucken leichter richtige Werte als die bei gewöhnlichem Druck.

2. *Die Isobaren des flüssigen und krystallisirten Benzophenons beim Druck* 1 *kgr. pro* 1 *qcm.*

Von Herrn V. Kultascheff wurden die Volumen des flüssigen Benzophenons pro 1 gr. zwischen 0° und 87° im Dilatometer bestimmt.

Tab. I.

t	$v'_{gef.}$	$v'_{ber.}$	$\Delta \times 10^5$
0.00	0.87418	0.87418	0
14.64	0.88649	0.88558	— 91
48.79	0.91343	0.91332	— 11
60.46	0.92305	0.92317	+ 8
68.79	0.93022	0.93031	+ 9
87.38	0.94651	0.94653	+ 2

Die Werte $v'_{ber.}$ wurden mit der Formel $v' = 0.87418 + 0.0007691\, t + 68 \times 10^{-8}\, t^2$ berechnet.

Ebenfalls von Herrn V. Kultascheff wurden folgende Temperaturquotienten der Volumen des krystallisirten Benzophenons bestimmt.

		$\frac{\Delta_p v''}{\Delta T}$
Zwischen	0.0 und 14.7°	94×10^6
"	14.7 " 34.9	188×10^6
"	34.9 " 45.6	214×10^6

Wie gewöhnlich, wenn das Präparat nicht von besonders hoher Reinheit ist, wachsen die Quotienten $\frac{d_p v''}{dT}$ bei Annäherung an den Schmelzpunkt, weil durch partielle Schmelzung die Ausdehnung vergrössert wird, in Folge dessen ist der zwischen 0° und 15° bestimmte Wert der richtigste.

Aus diesen Daten und dem Δv-Wert 0.0883 cbcm folgt, wenn man $\left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right) \Delta T = \Delta v$ setzt, $\Delta T = 131°$, oder dass bei 131° unter dem Schmelzpunkt, also bei — 83°, Δv durch den Nullwert geht, indem sich bei dieser Temperatur die Isobaren des Krystalls und seiner Schmelze für den Druck $p = 1$ kgr. schneiden.

3. *Die Schmelzcurve des Benzophenons.*

Das 5-mal aus Weingeist umkrystallisirte Benzophenon hatte den Schmelzpunkt 48.°11 beim Druck $p = 1$ kgr. 31.5 gr. dieses Präparates wurden im Glasgefass unter Quecksilberabschluss in den Hohlraum eines Druckcylinders gestellt und von Quecksilber umgeben, um den Wärmefluss während der Zustandsänderung zu beschleunigen. Nachdem bei einer Temperatur über 50° ungefähr die Hälfte des Benzophenons geschmolzen war, wurde der Druck über den der Badtemperatur entsprechenden Schmelzdruck gehoben, worauf der Druck zum Gleichgewichtsdruck hin fiel. Darauf wurde nach 10 Minuten der erreichte Enddruck notirt und der Druck erniedrigt, worauf der Druck zum Gleichgewichtsdruck stieg. Nach Erreichung des Enddrucks wurden die willkürlichen Druckänderungen unter Beobachtung der erfolgenden Druckreactionen innerhalb des Druckintervalls der beiden ersten Enddrucke wiederholt. Die Mittel aus diesen zweiten Enddrucken sind in der folgenden Tabelle nach Anbringung der Manometercorrection unter $p_{cor.}$ verzeichnet. Neben ihnen findet man im Klammern die Differenzen der zweiten Enddrucke, zwischen denen die wahren Schmelzdrucke liegen.

Tab. II.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kgr.		$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
48.11	1		38.0
55.01	274	(7)	
60.00	456	(7)	
65.01	657	(9)	38.6
70.01	843	(10)	
74.99	1023	(9)	
79.97	1236	(8)	38.2
85.00	1436	(7)	
90.01	1651	(12)	41.4
95.02	1877	(15)	44.5
100.43	2110	(11)	
110.01	2587	(15)	49.2
119.91	3069	(15)	
129.92	3559	(22)	49.0

Die Formel $p = 36.45\ (t - 48.1) + 0.087\ (t - 48.1)^2$ giebt die Schmelzdrucke der Tab. II mit einem mittleren Fehler von 10 kgr. und die Formel $t = 48.14 + 0.02757\,p - 0.00000136\,p^2$ giebt die Schmelztemperaturen der Tab. II mit einem mittleren Fehler von 0.27° wieder.

4. *Die Volumenänderungen beim Schmelzen auf der Schmelzcurve.*

Zur Bestimmung der Volumenänderungen beim Schmelzen in Zustandspunkten, die der Schmelzcurve nahe liegen, wurden 31.436 gr. Benzophenon im Glasgefässe unter Quecksilberabschluss in ein druckfestes Gefäss gebracht. Das Gefäss communicirte mit einem Manometer und einem Cylinder, in dem ein dichtschliessender Kolben bewegt werden konnte. Durch Druckerniedrigung mit Hülfe des Kolbens wurde bei constanter Badtemperatur geschmolzen und nach Wiederherstellung des ursprünglichen Drucks die zur vollständigen Schmelzung des Benzophenons nothwendige Kolbenverschiebung ΔS_s bestimmt.

In derselben Weise wurde bei der Bestimmung der zur vollständigen Krystallisation nothwendigen Kolbenverschiebung ΔS_k verfahren. Das Mittel aus ΔS_s und ΔS_k multiplicirt mit dem Querschnitt des Kolbens 0.5945 qcm. giebt die wahre Volumenänderung $\Delta v_{uncor.}$ bei der Zustandsänderung, da, falls der Kolben auch nicht ganz dicht schloss, ΔS_s um den Filtrationsverlust zu gross und ΔS_k um denselben zu klein ausgefallen sind. Diese Volumenänderungen beziehen sich nicht genau auf die Punkte der Schmelzcurve sondern auf gegen 40 kgr. höhere Drucke. Um dieselben auf die Schmelzdrucke zu reduciren, hat man ihnen noch eine Correction zu zufügen, die gleich ist dem Producte aus der Differenz der Quotienten $\frac{d_T v}{dp}$ der Flüssigkeit und des Krystalls und jener Druckdifferenz.

Tab. III.

$t_{cor.}$	$p_{cor.}$ kgr.	ΔS_s cm.	ΔS_k cm.	$\Delta v_{uncor.}$ cbm. pro 1 gr.	$\Delta v_{cor.}$ cbm. pro 1 gr.
55.02	313	4.47	4.49	0.0847	0.0853
65.00	698	4.20	4.22	0.0796	0.0802
75.00	1058	3.88	3.91	0.0738	0.0743
85.00	1498	3.77	3.80	0.0717	0.0726
95.02	1910	3.55	3.59	0.0675	0.0679

Die Volumenänderungen Δv nehmen auf der Schmelzcurve mit steigender Temperatur proportional derselben ab. $\Delta v = 0.0883 - 0.00044\,(t - 48.1)$.

Reducirt man die § 1 gefundene Volumenänderung auf den Schmelzpunkt 48.°1 (die Differenz der Quotienten $\frac{d_p v}{dT}$ des flüssigen und Krystallisirten beträgt 0.00067) so ergiebt sich Δv zu 0.0875 cbcm, während jetzt die Extrapolation aus den bei höheren Drucken bestimmten Δv 0.0883 cbcm ergiebt.

5. *Die Schmelzwärme auf der Schmelzcurve des Benzophenons.*

Die Formel $r = \frac{\Delta v T}{43}\left(\frac{dp}{dT}\right)$ giebt, da die Δv- und $\left(\frac{dp}{dT}\right)$-Werte bekannt sind, die Schmelzwärmen auf der Schmelzcurve. Die Werte $\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)$ Tab. IV wurden der Tab. II für die Badtemperaturen, bei denen die Δv bestimmt wurden, entnommen. Die Werte $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ wurden mit Hülfe der ersten Interpolationsformel § 3 und schliesslich die Werte $\left(\frac{dT}{dp}\right)$ mittelst der zweiten Interpolationsformel § 3 berechnet. Nach Einführung dieser Werte erhält man die in Tab. IV zusammengestellten Schmelzwärmen r, gemessen in gr. Calorien.

Tab. IV.

					r berechnet mit:		
t	T	$\frac{\Delta p}{dT}$	$\left(\frac{dp}{dT}\right)$	$\left(\frac{dT}{dp}\right)$	$\frac{\Delta p}{\Delta T}$	$\left(\frac{dp}{dT}\right)$	$\left(\frac{dT}{dp}\right)$
48.11	321.1	—	36.4	0.0276	—	24.1	23.8
55.02	328.0	35.2	37.6	0.0268	22.9	24.5	24.2
65.00	338.0	38.7	39.4	0.0258	24.3	24.8	24.4
75.00	348.0	39.4	41.1	0.0248	23.7	24.7	24.2
85.00	358.0	41.4	42.9	0.0237	24.9	25.8	25.4
95.02	368.0	44.5	44.6	0.0225	25.8	25.9	25.8

Die Schmelzwärme des Benzophenons nimmt also mit steigender Temperatur auf der Schmelzcurve um 0.2 pct. pro 1° zu, während die Volumenänderung beim Schmelzen um 0.5 pct. pro 1° abnimmt.

Die für $p = 1$ kgr. berechnete Schmelzwärme unterscheidet sich von dem calorimetrisch beim selben Druck bestimmten Werte 23·4 gr. Calorien nur wenig.

6. *Die isotherme Abhängigkeit der Volumenänderung beim Schmelzen vom Druck.*

Lässt sich eine Flüssigkeit tief unterkühlen, ohne spontan zu krystallisiren, so kann die Volumenänderung beim Schmelzen bei constanter Temperatur in Abhängigkeit vom Druck bestimmt werden, indem man die Stellungen des beweglichen Kolbens bei verschiedenen Drucken bestimmt, während der Stoff vollständig krystallisirt ist, und nach dem Schmelzen diese Bestimmungen wiederholt. Die Differenzen dieser Kolbenstände bei gleichen Drucken, multiplicirt mit dem Querschnitt des Kolbens, geben die Volumenänderungen beim Schmelzen. Da das Benzophenon in Berührung mit Metallen leicht spontan krystallisirt, so wurden 13.80 gr. desselben unter Wasserabschluss im flüssigen Zustande in einem Glasgefässe in den Druckcylinder gebracht. Um unter dem Druck von 500 kgr. zu krystallisiren, war ins flüssige Benzophenon ein Capillarröhrchen mit einem Krystallsplitter von Benzophenon im zugeschmolzenen Ende des Röhrchens gebracht, an dem das flüssige Benzophenon bei der Drucksteigerung gepresst und so geimpft wurde. In dieser Weise wurden für Benzophenon die Δv-Werte bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei 0° konnten die Bestimmungen nicht über 1100 kgr. ausgedehnt werden, da bei weiterer Drucksteigerung bei drei verschiedenen Versuchen spontane Krystallisation eintrat.

Tab. V.

$t = 40°$			$t = 0°$		
$p_{cor.}$ kgr.	Δv cbcm.	$\frac{\Delta_T \Delta v}{dp} \times 10^6$	$p_{cor.}$ kgr.	Δv cbcm.	$\frac{\Delta_T \Delta v}{\Delta p} \times 10^6$
300	0.0788				
500	0.0750	19			
800	0.0698	17	300	0.0603	14
1100	0.0672	9	500	0.0560	14
1340	0.0622	21	800	0.0518	5
1640	0.0584	13	1100	0.0502	
1940	0.0535	16			
2240	0.0500	12			

Im Mittel beträgt $\frac{\Delta_T \Delta v}{\Delta p}$ bei 40° 14×10^{-6} und bei 0° 11×10^{-6}. Die isothermen Aenderungen von Δv sind, ceteris paribus, wie zu erwarten, grösser als die Aenderungen von Δv auf der Schmelzcurve, und nehmen mit der Temperatur ab.

Setzt man in erster Annäherung voraus, dass Δv proportional der Drucksteigerung abnimmt, so würde Δv bei 40° und ungefähr 6000 kgr. und bei 0° und gegen 5700 kgr. durch den Nullwert gehen.

Ausserdem wurde noch ein brauchbarer Versuch mit Piperin Schmelzp. 128.°4 ausgeführt. Das geschmolzene Piperin wurde so in einen Glascylinder geführt, dass es in einer glasigen Schicht an den Wänden des Cylinders erstarrte, worauf das Gefäss mit Quecksilber gefüllt und in den Druckcylinder gebracht wurde. Nach Bestimmung der Kolbenstände bei den Drucken der Tab. VI und $t = 0°$ wurde das Piperin bei 800—500 kgr. und 90° 1 Stunde lang im Gebiet seines maximalen spontanen Krystallisationsvermögen erhalten und darauf nach Abkühlung auf $t = 0°$ abermals bei den Drucken der Tabelle VI die Kolbenstände bestimmt.

Tab. VI.

$p_{cor.}$ kgr.	$t = 0$ Δv cbcm.	$\frac{\Delta_T \Delta v}{\Delta p}$
100	0.0498	20
400	0.0437	6
700	0.0418	4
1000	0.0405	4
1300	0.0393	2
1600	0.0388	1
1900	0.0384	1
2200	0.0380	

7. *Extrapolationen.*

Trägt man senkrecht auf der $(p\,T)$ Ebene Strecken auf, die proportional den Volumen der Gewichtseinheit eines Krystalls und seiner Schmelze sind, so gehen durch die Endpunkte dieser Strecken die Volu-

menflächen des Krystalls und seiner Schmelze. In der Schnittcurve beider Flächen ändern die Volumendifferenzen Δv ihr Vorzeichen.

Die Lage der Projection dieser Schnittcurve auf der (p T) Ebene kann aus den gegebenen Daten für Benzophenon angenähert bestimmt werden. Die Coordinaten dieser Curve sind: 1) $p = 1$ kgr. und $t = -83°$ (§ 2), 2) $p = 5700$ kgr. und $t = 0°$, 3) $p = 6000$ kgr. und $t = 40°$ (§ 6) und 4) folgt aus dem Verlauf der Schmelzcurve für die Coordinaten des Maximums derselben $p = 10000$ kgr. und $t = 190°$ (§ 3). Die Curve selbst übersieht man auf Fig. 1, Curve AB. In allen Punkten des Zustandsfeldes, die oberhalb AB liegen, ist Δv positiv und in den übrigen negativ.

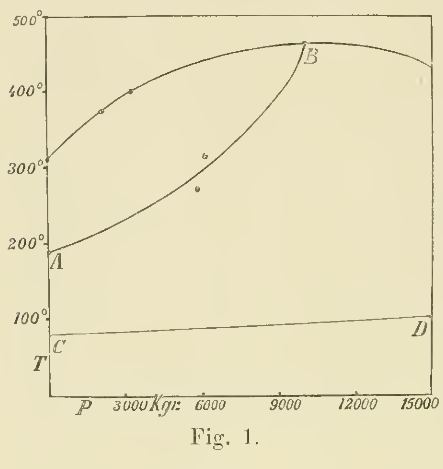


Fig. 1.

In diesem Diagramm findet man noch eine andere Curve, CD, von analoger Bedeutung, dieselbe ist die Projection der Schnittcurve der Energieflächen des Krystalls und seiner Schmelze auf die der (p T) Ebene. Auf dieser Curve ändert die Schmelzwärme ihr Verzeichen, oberhalb CD ist dasselbe positiv, unterhalb negativ. Die Temperatur, bei der $r = 0$ wird unter dem Druck $p = 1$ kgr., ergiebt sich aus der Schmelzwärme des Benzophenons bei 48°, 23.4 gr. calorien, und den specifischen Wärmen des flüssigen 0.369 und des krystallisirten Benzophenons 0.271 zu $\frac{23.4}{0.369 - 0.271} = 238°$ unter dem Schmelzpunkt, also zu $-190°$. Da die Schmelzwärme auf der Schmelzcurve sich weniger ändert, als dem Quotienten $\frac{d_p r}{dT}$ entspricht, so ist der Quotient $\frac{d_p r}{dT}$ negativ. Deshalb ist die Curve CD bei wachsenden Druck zu höheren Temperaturen steigend gezeichnet.

Man ersieht, dass sich die Curven AB und CD, auf denen $\Delta v = 0$ und $r = 0$ sind, im Gebiete positiver Drucke nicht schneiden, und dass die Rückkehr der Schmelzcurve zu kleinen Drucken vom Punkte, in dem sie die Curve CD schneidet, unwahrscheinlich ist.

Doch nicht in allen Fällen liegen die Verhältnisse wie hier. Aus den Untersuchungen von CARL BARUS [1]) am Diabas, der hauptsächlich aus Augit besteht, ergiebt sich, dass die Schmelzwärme desselben bei $t = 800°$ durch den Nullwert geht, während bei $p = 1$ kgr. bis zu $T = 0$ das Volumen des krystallisirten Diabases kleiner bleibt als das des amorphen. Demnach würde in diesem Falle die Curve, auf der $\Delta v = 0$ wird, die p Axe bei einem hohen p Wert schneiden und die beiden Curven, auf denen $\Delta v = 0$ und $r = 0$ sind, würden sich bei einem hohen Druck und einer recht hohen Temperatur schneiden. Dieser Schnittpunkt, in dem r und Δv beide gleich Null sind, kann aber nicht auf der Schmelzcurve liegen. In diesem Falle liegen die Verhältnisse, die eine Rückkehr der Schmelzcurve zu kleinen Drucken ermöglichen, günstiger als beim Benzophenon.

14 *October* 1900.

[1]) CARL BARUS-Bulletin of the Geological Survey N 103 p 25—55 1893.

EINIGE THERMODYNAMISCH ABZULEITENDEN BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DEN GRÖSSEN, DIE DEN PHYSIKALISCHEN ZUSTAND EINER LÖSUNG CHARACTERISIREN

VON

N. SCHILLER.

Bezeichnet man für eine gegebene Temperatur

durch σ_0 . . . . . das specifische Volumen eines reinen Lösungsmittels unter dem Druck p_0,

„ σ . . . . . . das specifische Volumen des obenerwähnten Lösungsmittels, während dasselbe eine Lösung von einer Concentration ζ unter dem Druck p_0 bildet,

„ $\varkappa_0$ . . . . . den Elasticitätscoefficienten des reinen Lösungsmittels,

„ $\varkappa$ . . . . . . den Elasticitätscoefficienten der Lösung,

„ q . . . . . . den osmotischen Druck in der Lösung, während dieselbe unter dem Druck des daraus sich entwickelnden Dampfes sich befindet,

„ q_1 . . . . . den osmotischen Druck in der durch den äusseren Druck $p_0 + q_1$ zusammengedrückten Lösung von derselben Concentration ζ wie oben,

„ σ_1 . . . . . das dem Druck $p_0 + q_1$ entsprechende specifische Volumen des in der Lösung vorhandenen Lösungsmittels,

„ p_0 . . . . . die Damfspannung des reinen Lösungsmittels,

„ p . . . . . . die durch den osmotischen Druck geänderte Dampfspannung desselben,

„ ζ . . . . . . die Concentration der Lösung, d. h. das Verhältniss der Menge des gelösten Stoffes zu der des Lösungsmittels,

so lassen sich folgende Beziehungen feststellen, indem man die Werthe von der Grössenordnung $\frac{1}{\varkappa^2}$ vernachlässigt:

$$\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\frac{\sigma}{\varkappa}\right) = \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} + \frac{\sigma}{2\varkappa},$$

woraus folgt:

$$\frac{\sigma}{\varkappa} - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0} = C\zeta^{\frac{1}{2}},$$

worin C eine willkürliche von ζ unabhängige Constante bezeichnet, die je nach der Erfahrung beliebig klein und sogar gleich Null ausfallen könnte. Dazu kommt:

$$\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta} - \sigma_0 = -\frac{1}{2}(p_0 + q_1)\, C\zeta^{\frac{1}{2}}$$

und

$$p_0\, s_0 \log \frac{p}{p_0} + \sigma_0 (p_0 + q - p) + \frac{\sigma_0}{2 k_0}(p_0 + q - p)^2 = 0,$$

worin s_0 das entsprechende specifische Volumen des Dampfes bezeichnet.

Zum Beweis des Obenerwähnten braucht man den nachfolgenden isothermischen reversiblen Kreisprocess zu betrachten.

Man stelle sich ein cylindrisches, an seinen beiden Enden mit beweglichen Kolben versehenes Gefäss vor; dasselbe sei mittels einer halbdurchdringlichen, den beiden Kolben parallelen und unbeweglichen Membran in zwei Abtheilungen eingetheilt; die Volumengrössen der letzteren mögen beziehungsweise mit v_0 und v bezeichnet werden. In v_0 befindet sich ein reines Lösungsmittel vom specifischen Volumen σ'_0; v enthält dagegen eine Lösung, darinnen das specifische Volumen desselben Lösungsmittels schon eine andere von der Concentration ζ abhängige Grösse σ' haben möge. Auf jede Flächeneinheit des den Rauminhalt v_0 abschliessenden Kolbens wirkt ein unveränderlicher Druck $\Pi + p_0$, der überhaupt nicht kleiner als die Spannkraft p_0 des aus dem reinen Lösungsmittel sich zu bildenden Dampfes sein darf; auf jede Flächen-

einheit des anderen Kolbens muss dann der Druck $\Pi + p_0 + q'$ wirken, damit das ganze System in Gleichgewicht gehalten werde; dabei bezeichnet q' die Grösse des betreffenden osmotischen Drucks.

1. Es trete nun eine Quantität dm des Lösungsmittels aus dem Volumenraum v_0 in v hinein. Die Arbeit dL_1, welche dabei gegen die äusseren Kräfte geleistet wird, während die Grössen v_0 und v um dv_0 und dv sich unendlich wenig ändern, lässt sich in der Form ausdrücken:

$$dL_1 = (\Pi + p_0)\,dv_0 + (\Pi + p_0 + q')\,dv \tag{1}$$

Es ist aber

$$dv_0 = d(m_0\,\sigma_0') \qquad \text{und} \qquad dv = d(m\,\sigma'), \tag{2}$$

wo m_0 und m die Mengen des Lösungsmittels in den Volumenräumen v_0 und v bezeichnen; ausserdem sollen die Beziehungen bestehen:

$$\sigma_0' = \sigma_0\left(1 - \frac{\Pi}{\varkappa_0}\right), \qquad \sigma' = \left(1 - \frac{\Pi + q'}{\varkappa}\right) \tag{3}$$

und

$$dm_0 + dm = 0.$$

Daraus folgt:

$$dv_0 = -\left(\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\Pi\right)dm, \tag{4}$$

$$dv = \left(\sigma' + m\frac{\partial\sigma'}{\partial m}\right)dm. \tag{5}$$

Bezeichnet man durch a eine unveränderlich bleibende Menge des gelösten Stoffs im Volumenraum v, so wird die Concentration ζ der Lösung in demselben Raume durch den Bruch

$$\zeta = \frac{a}{m} \tag{6}$$

bestimmt, woraus folgt:

$$\frac{\partial\zeta}{\partial m} = -\frac{\zeta}{m}, \tag{7}$$

und somit, nach (5):

$$dv = \left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) dm, \tag{8}$$

wobei, nach (3):

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} - \frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}(\Pi + q') - \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q'}{\partial \zeta}. \tag{9}$$

Um den Werth von $\frac{\partial q'}{\partial \zeta}$ zu ermitteln muss man darauf Rücksicht nehmen, dass die Menge des gelösten Stoffs im Volumenraum v immer unverändert bleibt und desshalb der Werth von q', bei constanter Temperatur, nur von der Grösse des erwähnten Volumens abhängt, und zwar in der Weise, wie die Spannkraft eines Gases mit dem Volumen des letzteren sich ändert. Darum muss man schreiben

$$\frac{\partial q'}{\partial \zeta} = \frac{\partial q'}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial \zeta}. \tag{10}$$

Da aber

$$v' = m\sigma' = \frac{a\sigma'}{\zeta},$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \zeta}\right)_{d\sigma = 0} = -\frac{a\sigma'}{\zeta^2} = -\frac{m\sigma'}{\zeta}, \tag{11}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \sigma'}\right)_{d\zeta = 0} = m = \frac{a}{\zeta},$$

und

$$\frac{\partial v}{\partial \zeta} = \left(\frac{\partial v}{\partial \zeta}\right) + \left(\frac{\partial v}{\partial \sigma'}\right)\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = -\frac{m}{\zeta}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right). \tag{12}$$

so ist

$$\frac{\partial q'}{\partial \zeta} = -\frac{\partial q'}{\partial v}\frac{m}{\zeta}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right), \tag{13}$$

oder, nach (3):

$$\frac{\partial q'}{\partial \zeta} = -\frac{\partial q'}{\partial v}\frac{m}{\zeta}\left[\sigma - \frac{\sigma}{\varkappa}(\Pi + q') - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right]. \tag{14}$$

Eliminirt man $\frac{\partial q'}{\partial \zeta}$ aus den Gleichungen (13) und (9), so erhält man:

$$\left(\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right)\left(1 + \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q'}{\partial v}\right) = \left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right) - (\Pi + q')\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right), \quad (15)$$

oder, indem man die Glieder von der Grössenordnung $\frac{1}{\varkappa^2}$ und somit auch das Glied

$$\frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q'}{\partial v} \zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}$$

vernachlässigt:

$$\sigma' - \zeta \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta} = \left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q'}{\partial v}\right) - (\Pi + q')\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right). \quad (16)$$

Aus den Gleichungen (16), (4) und (1) berechnet man schliesslich:

$$dL_1 = -(\Pi + p_0)\,\sigma_0'\,dm + (\Pi + p_0 + q')\left(\sigma' + m \frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right) dm$$

$$= -(\Pi + p_0)\left(\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\Pi\right) dm$$

$$+ (\Pi + p_0 + q')\left\{\left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q'}{\partial v}\right) - (\Pi + q')\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right)\right\} dm. \quad (17)'$$

Um die von Π abhängigen Glieder vollständig von den übrigen zu trennen muss man in (17)' den Werth von q' durch den von q_0 und Π ausdrücken, wobei der Werth q_0 dem auf die Lösung ausgeübten äusseren Druck p_0 entspricht. Werden aber die kleinen Grössen zweiter Ordnung, wie früher, vernachlässigt, so darf gesetzt werden:

$$q' = q_0 + \left(\frac{\partial q'}{\partial (\Pi + q')}\right)_{\Pi + q = 0} (\Pi + q_0) = q_0 + \left(\frac{\partial q'}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \sigma'} \frac{\partial \sigma'}{\partial (\Pi + q')}\right)_{\Pi + q' = 0} (\Pi + q_0)$$

$$= q_0 - \frac{\partial q_0}{\partial v} m \frac{\sigma}{\varkappa} (\Pi + q_0); \quad (18)$$

ausserdem ist auch

$$\frac{\sigma}{\varkappa} \frac{\partial q'}{\partial v} = \frac{\sigma}{\varkappa} \frac{\partial q_0}{\partial v}, \quad \frac{\sigma}{\varkappa} q' = \frac{\sigma}{\varkappa} q_0, \quad \frac{\sigma'}{\varkappa} = \frac{\sigma}{\varkappa},$$

zu setzen. Infolge des Obenerwähnten geht der Ausdruck (17)' in den folgenden über:

$$dL_1 = -(\Pi + p_0)\left(\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\Pi\right)dm$$

$$+(\Pi + p_0 + q_0)\left[\left(\sigma - \zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\right) - (\Pi + q_0)\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)\right]dm$$

$$-(\Pi + q_0)\left(\sigma - \zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}dm. \qquad (17)$$

Da der Werth von $\frac{\partial q'}{\partial v}$ im obigen Ausdruck nur auf die Weise vorkommt, dass derselbe mit einer sehr kleinen Grösse $\frac{\sigma}{\varkappa}$ immer multiplicirt wird, so dürfte man die einfachste Zustandsgleichung für Gase aufnehmen und

$$\left.\begin{aligned} & d(q'v) = 0, \quad \frac{\partial q'}{\partial v} = -\frac{q'}{v} = \frac{q'}{\sigma' m}, \\ & m\frac{\sigma'}{\varkappa}\frac{\partial q'}{\partial v} = m\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q_0}{\partial v} = -\frac{q}{\varkappa} = -\frac{q_0}{\varkappa} \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

setzen.

Der Uebergang der Menge dm des Lösungsmittels in den Volumenraum v hat die Verdünnung der Lösung um dm und somit die Aenderung des osmotischen Drucks q' um $\frac{\partial q'}{\partial m}dm$ zur Folge. Desshalb muss auch der äussere Druck $\Pi + p_0 + q'$ um $\frac{\partial q'}{\partial m}dm$ geändert werden, damit das ganze System in Gleichgewicht bleibe.

2. Die nachfolgende Stufe des betrachteten Kreisprocesses kommt zu Stande, indem man die halb durchdringliche Membran durch eine feste Wand ersetzt, was ohne Aufwand irgend einer Arbeit erreicht werden kann. Darauf führt man die Grösse des auf die Lösung wirkenden äusseren Drucks von $\Pi + p_0 + q' + \frac{\partial q'}{\partial m}dm$ bis auf p herab, wobei p die Spannung des aus der Lösung zu bildenden Dampfes bezeichnet.

Bei diesem Verfahren dehnt sich die Flüssigkeit elastisch aus und deren specifisches Volumen wird allmälig kleiner, bis es die Grösse σ'' erreicht. Bezeichnet man durch F den äusseren Druck, der auf jede Flächeneinheit der sich elastisch ausdehnenden Lösungsmenge $m+dm$ wirkt, so lässt sich die entsprechende gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit folgenderweise berechnen:

$$L_2 = (m+dm)\int\limits_{F=\Pi+p_0+q'+\frac{\partial q'}{\partial m}dm}^{F=p} F d\sigma'. \tag{20}$$

Da nun

$$\sigma' = \sigma - \frac{\sigma}{\varkappa}(F-p_0) \qquad \text{und} \qquad d\sigma' = -\frac{\sigma}{\varkappa}dF, \tag{21}$$

so hat man:

$$L_2 = -(m+dm)\int\limits_{\Pi+p_0+q'+\frac{\partial q'}{\partial m}dm}^{p} F dF$$

$$= \frac{\sigma}{2\varkappa}\Big[(\Pi+p_0+q')^2 - p^2\Big](m+dm) + \frac{\sigma}{\varkappa}(\Pi+p_0+q')\, m\frac{\partial q'}{\partial m}dm. \tag{22}$$

Es ist aber

$$\frac{\partial q'}{\partial m} = \frac{\partial q'}{\partial v}\left[\left(\frac{\partial v}{\partial m}\right) + \left(\frac{\partial v}{\partial \sigma'}\right)\frac{\partial \sigma'}{\partial m}\right] = \frac{\partial q'}{\partial v}\left(\sigma' + m\frac{\partial \sigma'}{\partial m}\right)$$

$$= \frac{\partial q'}{\partial v}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial \sigma'}{\partial \zeta}\right);$$

berücksichtigt man ausserdem die Gl. (16) und vernachlässigt man die sehr kleinen Grössen zweiter Ordnung, so erhält man

$$\frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q'}{\partial m} = \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right); \tag{23}$$

der Ausdruck (22) geht desshalb in den folgenden über:

$$L_2 = \frac{\sigma}{2\varkappa}\Big[(\Pi+p_0+q_0)^2 - p^2\Big](m+dm)$$

$$+ (\Pi+p_0+q_0)\frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)dm. \tag{24}$$

3. Während nun die Lösung noch immer vom reinen Lösungsmittel isolirt bleibt, lasse man eine Menge dm des Lösungsmittels aus der Lösung bei constanter Temperatur sich verdampfen. Die dabei gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit ergiebt sich gleich

$$dL_3 = p\,dv, \tag{25}$$

worin p die betreffende Dampfspannung und dv den Volumenzuwachs der ganzen Menge $m + dm$ bezeichnet.

Damit man den Werth von dv durch den von dm ausdrücken könnte, muss man den Verdampfungsprocess einer Lösung etwas eingehender in Betracht ziehen.

Bezeichnet man durch M die Menge des in der Lösung sich befindenden Lösungsmittels, durch μ die Menge des aus derLösung abgedampften Lösungsmittels, durch σ'' und s die den beiden Mengen M und μ entsprechenden specifischen Volumina, so hat man:

$$v = M\sigma'' + \mu s, \qquad d\mu + dM = 0, \tag{26}$$

woraus folgt, indem man nur den Fall, wo $\mu = 0$, betrachtet:

$$dv = s\,d\mu - \left(\sigma'' + M\frac{\partial\sigma''}{\partial M}\right)d\mu; \tag{27}$$

setzt man aber, wie früher:

$$\zeta = \frac{\alpha}{M}, \qquad \frac{\partial\zeta}{\partial M} = -\frac{\zeta}{M},$$

so erhält man:

$$dv = s\,d\mu - \left(\sigma'' - \zeta\frac{\partial\sigma''}{\partial\zeta}\right)d\mu. \tag{28}$$

Da aber

$$\sigma'' = \sigma + \frac{\sigma}{\varkappa}(p_0 - p) \tag{29}$$

ist, so folgt:

$$\sigma'' - \zeta\frac{\partial\sigma''}{\partial\zeta} = \sigma + \frac{\sigma}{\varkappa}(p_0 - p) - \zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta} - (p_0 - p)\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta} + \zeta\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial\zeta}, \tag{30}$$

wo q den Werth des dem Druck p entsprechenden osmotischen Drucks bezeichnet. Man erhält weiter auf dieselbe Weise, wie in (13), indem man $M = m + dm$ setzt:

$$\frac{\partial q}{\partial \zeta} = -\frac{\partial q}{\partial v}\frac{m}{\zeta}\left(\sigma'' - \zeta\frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right), \tag{31}$$

$$\left(\sigma'' - \zeta\frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right)\left(1 + \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial p}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial v}\right) = \sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} + (p_0 - p)\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta\frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right), \tag{32}$$

$$dv = s\,d\mu - \left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial p}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial v}\right)p\,d\mu$$
$$- (p_0 - p)\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta\frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right)p\,d\mu, \tag{33}$$

und schliesslich, indem man

$$\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q}{\partial v}\frac{\partial p}{\partial q} = \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q_0}{\partial v}\frac{\partial p}{\partial q_0}, \qquad d\mu = dm$$

setzt:

$$dL_3 = p\left[s - \left(\sigma'' - \zeta\frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right)\right]dm$$

$$= \left[s - \left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial p}{\partial q_0}\frac{\partial q_0}{\partial v}\right) - (p_0 - p)\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta\frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right)\right]p\,dm. \tag{34}$$

Nachdem die Dampfmenge $d\mu = dm$ aus der Lösung sich ausgeschieden hat, ändert sich die Dampfspannung um die Grösse $dp = \frac{\partial p}{\partial \mu}d\mu$; um so viel muss auch der äussere Druck vergrössert werden, um das System in Gleichgewicht zu halten.

4. Auf der vierten Stufe des betrachteten Kreisprocesses wird die aus der Lösung erhaltene Dampfmenge dm durch eine feste Wand von der Flüssigkeit abgeschlossen, wodurch der Einfluss des osmotischen Drucks auf die Dampfspannung beseitigt wird; darauf wird der Dampf solange isothermisch zusammengedrückt, bis die Spannung desselben

von der Grösse $p + dp$ bis auf die Grösse p_0 hinaufsteigt, wobei das entsprechende specifische Volumen gleich s_0 wird. Da nun angenommen werden darf, dass

$$p s = p_0 s_0, \tag{35}$$

so lässt sich die entsprechende Arbeit dL_4 auf folgende Weise berechnen:

$$dL_4 = dm \int_{p+dp}^{p_0} p\, ds = p_0 s_0 \, lg \frac{p}{p_0} \, dm. \tag{36}$$

5. In der ferneren Fortsetzung des betrachteten Kreisprocesses kommt es nun darauf an die nach der erfolgten Verdampfung von dm zurückgebliebene Lösungsmenge m zu deren Anfangszustand zurückzubringen. Zu diesem Zwecke wird die Lösung solange elastisch zusammengedrückt bis der entsprechende äussere Druck von seiner Grösse $p + \frac{\partial p}{\partial \mu} d\mu$ bis auf die frühere Grösse $\Pi + p_0 + q'$ hinaufsteigt. Die dabei gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit ergiebt sich gleich

$$L_5 = m \int_{F = p + \frac{\partial p}{\partial \mu} d\mu}^{F = \Pi + p_0 + q'} F \,.\, d\sigma' \tag{37}$$

wo F aus der Gleichung

$$\sigma' = \sigma - \frac{\sigma}{\varkappa}(F - p_0)$$

zu berechnen ist. Man erhält auf diese Weise:

$$\begin{aligned} L_5 &= \frac{\sigma}{2\varkappa}\left[\left(p + \frac{\partial p}{\partial \mu} d\mu\right)^2 - (\Pi + p_0 + q')^2\right] m \\ &= \frac{\sigma}{2\varkappa}\left[p^2 - (\Pi + p_0 + q')^2\right] m + \frac{\sigma}{\varkappa} m p \frac{\partial p}{\partial \mu} d\mu \end{aligned} \tag{38}$$

Bezeichnet man durch q den dem Druck p und dem specifischen Volumen σ'' entsprechenden osmotischen Druck, so ist

$$\frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{\partial p}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial \mu} = -\frac{\partial p}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial m} = \frac{\partial p}{\partial q}\frac{\zeta}{m}\frac{\partial q}{\partial \zeta}, \tag{39}$$

worin dm den Zuwachs des Lösungsmittels in der Lösung bezeichnet. Da nun nach (31):

$$\frac{\partial q}{\partial \zeta} = -\frac{\partial q}{\partial v}\frac{m}{\zeta}\left(\sigma'' - \zeta\frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right)$$

und da

$$\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q}{\partial v} = \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q_0}{\partial v}, \quad \frac{\sigma''}{\varkappa} = \frac{\sigma}{\varkappa}, \quad \frac{1}{\varkappa}\zeta\frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta} = \frac{1}{\varkappa}\zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} \tag{40}$$

gesetzt werden darf, so erhält man schliesslich:

$$L_5 = \frac{\sigma}{2\varkappa}[p^2 - (\Pi + p_0 + q_0)^2]\,m - \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p}{\partial q_0}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)p\,dm, \tag{41}$$

indem man $d\mu$ durch dm ersetzt.

6. Es kommt nun die sechste Stufe des fortschreitenden Kreisprocesses vor. Die schon bis zur Maximalspannung zusammengedrückte Dampfmenge wird nun unter dem Drucke p_0 weiter zur Flüssigkeit zusammengedrückt. Die gegen den Druck p_0 geleistete Arbeit ergiebt sich gleich:

$$dL_6 = -\,p_0\,(s_0 - \sigma_0), \tag{42}$$

wo s_0 das specifische Volumen des Dampfes über dem reinen Lösungsmittel bezeichnet.

7. Die erhaltene Menge dm des flüssigen Lösungsmittels wird immer weiter bis auf dessen früheres specifisches Volumen σ_0' elastisch zusammengedrückt. Der äussere Druck steigt dabei von p_0 bis auf $\Pi + p_0$ hinauf, und die gegen denselben geleistete Arbeit ergiebt sich gleich:

$$dL_7 = \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}\,[p_0{}^2 - (\Pi + p_0)^2]\,dm. \tag{43}$$

Somit schliesst sich der betrachtete Kreisprocess, weil alle Theile des Systems zu ihrem Anfangszustand zurückgeführt worden sind.

Da dem zweiten thermodynamischen Hauptgesetze gemäss

$$dL_1 + L_2 + dL_3 + dL_4 + L_5 + dL_6 + dL_7 = 0$$

sein muss, so erhält man, indem man die Ausdrücke (17), (24), (34), (36), (41), (42) und (43) benutzt:

$$-(\Pi+p_0)\left(\sigma_0-\frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\right)-(\Pi+q_0)\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}$$

$$+[\Pi+p_0+q_0]\left[\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\left(1-\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}\right)-(\Pi+q_0)\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)\right]$$

$$+\frac{\sigma}{2\varkappa}[(\Pi+p_0+q_0)^2-p^2]+(\Pi+p_0+q_0)\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}+ps$$

$$-p\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\left(1-\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}\frac{\partial p}{\partial q_0}\right)-(p_0-p)p\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)+p_0 s_0\,lg\frac{p}{p_0}$$

$$-p\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}\frac{\partial p}{\partial q_0}-p_0(s_0-\sigma_0)+\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}[p_0{}^2-(\Pi+p_0)^2]=0. \quad (44)$$

oder:

$$-(\Pi+p_0)\left(\sigma_0-\frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\Pi\right)-(\Pi+q_0)\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}$$

$$+(\Pi+p_0+q_0)\left[\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}-(\Pi+q_0)\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)\right]$$

$$+\frac{\sigma}{2\varkappa}[(\Pi+p_0+q_0)^2-p^2]+\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}[p_0{}^2-(\Pi+p_0)^2]+ps$$

$$-p\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)-p(p_0-p)\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)+p_0 s_0\,lg\frac{p}{p_0}-p_0(s_0-\sigma_0)=0. \quad (45)$$

Differenzirt man die obige Gleichung (45) nach Π, so erhält man:

$$\Pi\left[\frac{\sigma_0}{\varkappa_0}+\frac{\sigma}{\varkappa}-2\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)\right]+\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\left(1-\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial r}\right)-\sigma_0$$

$$+\frac{\sigma}{\varkappa}(p_0+q_0)-(p_0+2q_0)\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)=0, \quad (46)$$

und nach nochmaligem Differenziren:

$$\frac{\sigma}{\varkappa} - \zeta \frac{\partial \frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial \zeta} = \frac{\sigma}{2\varkappa} + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}, \tag{47}$$

woraus folgt:

$$\frac{\sigma}{\varkappa} = \frac{\sigma_0}{\varkappa_0} + C\zeta^{\frac{1}{2}}, \tag{48}$$

wo C eine von ζ unabhängige willkürliche Constante bezeichnet, die je nach der Erfahrung beliebig klein oder sogar gleich Null ausfallen könnte.

Infolge der Gleichung (47) geht der Ausdruck (46) in den folgenden über:

$$\left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial v}\right) - \sigma_0 = \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0 + 2\, q_0) - \frac{\sigma}{2\varkappa} p_0 \tag{49}$$

Führt man in die obige Gleichung dasjenige specifische Volumen des Lösungsmittels σ_1 ein, welches dem äusseren Drucke $p_0 + q_1$ entspricht, so muss man

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{\sigma_1}{\varkappa} q_1 \tag{50}$$

setzen; alsdann erhält man:

$$\left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right) = \left(\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta}\right) + q_1 \left(\frac{\sigma_1}{\varkappa} - \zeta \frac{\partial \frac{\sigma_1}{\varkappa}}{\partial \zeta}\right) - \zeta \frac{\sigma_1}{\varkappa} \frac{\partial q_1}{\partial \zeta}, \tag{51}$$

oder da, wie in (13),

$$\zeta \frac{\sigma_1}{\varkappa} \frac{\partial q_1}{\partial \zeta} = -\frac{\sigma_1}{\varkappa} m \frac{\partial q_1}{\partial \zeta}\left(\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta}\right)$$

ist und da

$$\frac{1}{\varkappa} \frac{\partial q_0}{\partial v} = \frac{1}{\varkappa} \frac{\partial q_1}{\partial v}, \quad \frac{\sigma}{\varkappa} = \frac{\sigma_1}{\varkappa}, \quad \frac{q}{\varkappa} = \frac{q_1}{\varkappa}$$

gesetzt werden darf, so hat man, in dem man (47) berücksichtigt:

$$\left(\sigma - \zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right) = \left(\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta}\right)\left(1 + \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial v}\right) + q_1 \left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} + \frac{\sigma}{2\varkappa}\right);$$

dem gemäss lässt sich die Gleichung (49) in die folgende verwandeln:

$$\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta} - \sigma_0 = (p_0 + q_1)\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} - \frac{\sigma}{2\varkappa}\right), \tag{54}$$

oder, nach (48):

$$\sigma_1 - \zeta \frac{\partial \sigma_1}{\partial \zeta} - \sigma_0 = -(p_0 + q_1)\tfrac{1}{2} C \zeta^{\frac{1}{2}}. \tag{55}$$

Wäre nun die Beziehung zwischen dem osmotischen Druck und dem von der Lösung eingenommenen Volumen bekannt, so könnte man die Gleichungen (55) oder (49) integriren und somit die Abhängigkeit des specifischen Volumen von der Concentration ermitteln. Da aber q_1 in der Gleichung (45) mit $C\zeta^{\frac{1}{2}}$ multiplicirt wird, dessen Grösse für alle Werthe von ζ mindestens von der Ordnung $\frac{1}{\varkappa}$ ist, wie es aus der Gleichung (48) einleuchtet, so darf man eine angenäherte Form der Zustandsgleichung auf den vorliegenden Fall anwenden und

$$\frac{q_1 \sigma_1}{\zeta} = const. = Q \tag{56}$$

setzen. Da nun für den Fall $C = 0$ man aus (55)

$$\sigma_1 = \sigma_0 (1 + \varkappa \zeta) \tag{57}$$

berechnet, wobei $\varkappa$ willkürlich bleibt, so kann man derselben Gleichung (55) in allgemeinerem Falle mit dem Integral

$$\sigma_1 = \sigma_0 (1 + \varkappa \zeta) + x \tag{58}$$

genügen, worin x für alle Werthe von ζ eine Grösse von der Ordnung $C\zeta^{\frac{1}{2}}$ darstellt. Vernachlässigt man die Grössen von der Ordnung $xC\zeta^{\frac{1}{2}}$, x^2 u. s. w., so kann man aus (55) die folgende Gleichung erhalten:

$$x - \zeta \frac{\partial x}{\partial \zeta} = -\left(p_0 + \frac{Q\zeta}{\sigma_0 (1 + \varkappa \zeta)}\right) \tfrac{1}{2} C \zeta^{\frac{1}{2}}, \tag{59}$$

woraus folgt:

$$x = C\zeta\left[-p_0\,\zeta^{-\frac{1}{2}} + \frac{Q}{\sigma_0}\,\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\,arc.\,tg\sqrt{\alpha\zeta}\right] \tag{60}$$

und somit:

$$\sigma_1 = \sigma_0\,(1+\alpha\zeta) + C\zeta\left[-p_0\,\zeta^{-\frac{1}{2}} + \frac{Q}{\sigma_0}\,\frac{1}{\sqrt{\alpha}}\,arc.\,tg\sqrt{\alpha\zeta}\right] \tag{61}$$

Führt man wieder

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{\sigma_1}{\varkappa}\,q_1$$

ein, so erhält man

$$\sigma = \sigma_0\,(1+\varkappa\zeta) + \frac{Q}{\varkappa_0}\,\frac{\zeta}{1+\varkappa\zeta} +$$

$$+\, C\zeta\left[\frac{Q}{\sigma_0}\left(\frac{\zeta^{\frac{1}{2}}}{1+\varkappa\zeta} + \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\,arc.\,tg\sqrt{\alpha\zeta}\right) - p_0\,\zeta^{-\frac{1}{2}}\right]. \tag{62}$$

Führt man schliesslich die Grösse σ' ein, die einem äusseren Druck P entspricht und setzt man:

$$\sigma' = \sigma - \frac{\sigma}{\varkappa}(P-p_0), \quad \sigma_0{}' = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}(P-p_0), \tag{63}$$

so erhält man:

$$\sigma' = \sigma - \frac{\sigma_0{}'}{\varkappa_0}(P-p_0) - C\zeta^{\frac{1}{2}}(P-p_0)$$

$$= \sigma'_0\left[1+\varkappa\left(1+\frac{P-p_0}{\varkappa_0}\right)\zeta\right] + \frac{Q}{\varkappa_0}\,\frac{\zeta}{1+\varkappa\zeta} +$$

$$C\left[\frac{Q}{\sigma_0}\left(\frac{\zeta^{\frac{3}{2}}}{1+\varkappa\zeta} + \frac{\zeta}{\sqrt{\alpha}}\,arc.\,tg\sqrt{\varkappa\zeta}\right) - P\,\zeta^{\frac{1}{2}}\right]. \tag{64}$$

Es bleibt nun noch die Gleichung (45) in Betracht zu ziehen. Dieselbe lässt sich folgendermassen transformiren, indem man die Beziehungen (47) und (49) beachtet und infolge derselben die in (45) mit Π und Π^2 multiplicirten Glieder gleich Null setzt:

$$-p_0\sigma_0 + q_0\left[\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0+2q_0) - \frac{\sigma}{2\varkappa}p_0 - q_0\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}+\frac{\sigma}{2\varkappa}\right)\right]$$

$$+p_0\left[\sigma_0\left(1+\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\right)+\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0+2q_0)-\frac{\sigma}{2\varkappa}p_0-q_0\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}+\frac{\sigma}{2\varkappa}\right)\right]$$

$$+\frac{\sigma}{2\varkappa}\left[(p_0+q_0)^2-p^2\right]+ps$$

$$-p\left[\sigma_0\left(1+\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\right)+\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0+2q_0)-\frac{\sigma}{2\varkappa}p_0\right]$$

$$-p(p_0-p)\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}+\frac{\sigma}{2\varkappa}\right)+p_0s_0\,lg\frac{p}{p_0}-p_0(s_0-\sigma_0)=0; \qquad (65)$$

daraus erhält man:

$$(p_0+q_0-p)\sigma_0+\sigma_0(p_0-p)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}+\frac{\sigma_0}{2\varkappa}(p_0+q_0-p)^2$$

$$+p_0s_0\,lg\frac{p}{p_0}=0. \qquad (66)$$

Nun kommt es darauf an den Werth von q_0 durch den von q auszudrücken. Da aber die beiden erwähnten Werthe beziehungsweise den auf die Lösung wirkenden äusseren Druckkräften p_0 und p entsprechen, so lässt sich q_0 als eine Function von $p+(p_0-p)$ betrachten. Demzufolge hat man

$$q_0=q+\frac{\partial q_0}{\partial p}(p_0-p)=q+\frac{\partial q_0}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial \sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial p}(p_0-p), \qquad (67)$$

wobei die Concentration ζ als constant betrachtet wird; da aber

$$\frac{\partial v}{\partial \sigma}=m \quad \text{und} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial p}=-\frac{\sigma}{\varkappa},$$

so erhält man:

$$q_0=q-\frac{\partial q_0}{\partial v}m\frac{\sigma}{\varkappa}(p_0-p). \qquad (68)$$

Führt man diesen Werth in die Gleichung (66) ein, und vernachlässigt man die kleinen Grössen zweiter Ordnung, so erhält man

$$(p_0+q-p)\sigma_0+\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0+q-p)+p_0s_0\,lg\frac{p}{p_0}=0, \qquad (69)$$

unabhängig von σ und folglich unabhängig von Beziehungen, die zwischen q und σ bestehen könnten.

Um eine bessere Einsicht in die von der Gleichung (69) dargestellte Beziehung zu gewinnen, betrachte man den folgenden Fall.

Es sie ein thermodynamisches System gegeben, das aus einer Flüssigkeit und deren gesättigten Dampf zusammengestellt wird; äussere Kräfte, die das System in Gleichgewicht halten sollen, seien folgende: ein auf die Oberfläche des Dampfes wirkender Druck p, ein auf die Trennungsoberfläche wirkender Druck q und ein neben den beiden ersteren nothwendiger Druck $p+q$, der auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirkt. Der Druck q sei nach innen in die Flüssigkeit gerichtet.

Bezeichnet man beziehungsweise durch v_1 und v_2 die von der Flüssigkeit und deren Dampf eingenommenen Volumenräume, so ergiebt sich die Arbeit, die gegen die äusseren Kräfte bei unendlich kleinen Aenderungen dv_1 und dv_2 geleistet wird, gleich

$$dL = (p+q)\,dv_1 + p\,dv_2, \tag{70}$$

oder, indem man die Bedingung $dv_1 + dv_2 = dv$ beachtet:

$$dL = p\,dv + q\,dv_1. \tag{71}$$

Will man q als eine unabhängige Variable betrachten, so muss man

$$dv_1 = \frac{\partial v_1}{\partial v}\,dv + \frac{\partial v_1}{\partial q}\,dq \tag{72}$$

setzen, und demzufolge erhält man:

$$dL = \left(p + q\frac{\partial v_1}{\partial v}\right)dv + q\frac{\partial v_1}{\partial q}\,dq, \tag{73}$$

wobei, nach dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz,

$$\frac{\partial}{\partial q}\left(p + q\frac{\partial v_1}{\partial v}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(q\frac{\partial v_1}{\partial q}\right) \tag{74}$$

sein muss, d. h.:

$$\frac{\partial p}{\partial q} = -\frac{\partial v_1}{\partial v}. \tag{75}$$

Bezeichnet man durch σ und s die specifischen Volumina der Flüssigkeit und deren gesättigten Dampfes, so besteht bekanntlich die Beziehung

$$\frac{v_1}{\sigma} + \frac{v_2}{s} = const., \quad v_1 + v_2 = v,$$

woraus, bei constanter Temperatur und bei $dq = 0$, folgt:

$$\frac{\partial v_1}{\partial v} = -\frac{\sigma}{s - \sigma},$$

und, nach (75):

$$\frac{\partial p}{\partial q} = \frac{\sigma}{s - \sigma}. \tag{76}$$

Bezeichnet man durch p_0, s_0 und σ_0 diejenigen Werthe, welche p, s und σ für den Fall $q = 0$ annehmen, so darf man

$$p\, s = p_0\, s_0 \tag{77}$$

setzen; ist ausserdem die betreffende Flüssigkeit elastisch zusammendrückbar, so muss

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{p + q - p_0}{\varkappa_0}\right) \tag{78}$$

sein, worin $\varkappa_0$ den entsprechenden Elasticitätscoefficienten bezeichnet. Setzt man die aus den Gleichungen (77) und (78) bestimmten Werthe von s und σ in die Gleichung (76) ein, so lässt sich die letztere integriren und man erhält alsdann:

$$p_0\, s_0\, lg \frac{p}{p_0} - \sigma_0 (p + q - p_0) + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} (p + q - p_0)^2 = 0. \tag{79}$$

Geht aber die Richtung des Drucks q in den Dampf hinein, so muss man in der obigen Gleichung (79) q durch $-q$ ersetzen, und man erhält:

$$p_0\, s_0\, lg \frac{p}{p_0} + \sigma_0 (p_0 + q - p) + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} (p_0 + q - p)^2 = 0, \tag{80}$$

d. h. die Gleichung (69).

Daraus dürfte man aber nicht etwa schliessen, dass die Beziehung (78) auch die Aenderung des specifischen Volumens eines Lösungsmittels durch den darin gelössten Stoff ausdrücken müsste. Die Identität der Gleichungen (80) und (69) weist nur darauf hin, dass die Dampfspannung eines Lösungsmittels auf dieselbe Weise durch den gelösten Stoff geändert wird, wie die Dampfspannung einer durch einen negativen Druck elastisch deformirten Flüssigkeit; was aber die Frage betrifft, auf welche Weise die Dichtigkeit des Lösungsmittels dabei sich ändert, so lässt die erwähnte Identität die Antwort darauf beliebig ausfallen.

Durch eine passende Abänderung des vorher betrachteten Kreisprocesses kann man die Spannung der aus einer Lösung sich entwickelnden Dampfes auch für den Fall ermitteln, wo ausser dem osmotischen Drucke eine äussere Druckkraft auf die Trennungsoberfläche der Flüssigkeit wirkt.

In seinem ersten Stadium verlaufe der neue Kreisprocess auf dieselbe Weise, wie der vorige. Die entsprechende Arbeit dL_1 wird alsdann durch den Ausdruck (17) gegeben.

Das zweite Stadium lasse man, in Vergleich mit dem des vorigen Processes, dadurch abgeändert werden, dass man die vom Raume v_0 abgesonderte Lösung allmählig unter der Wirking eines Drucks $p+\pi$ herabführt. Die entsprechende Arbeit der elastischen Kräfte lässt sich dabei folgendermassen ausdrücken:

$$L_2 = \frac{\sigma}{2\varkappa}\left[(\Pi + p_0 + q_0)^2 - (\pi + p)^2\right](m + dm)$$
$$+ (\Pi + p_0 + q_0)\frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \varsigma\frac{\partial \sigma}{\partial \varsigma}\right) dm \qquad (81)$$

Während nun weiter eine Dampfmenge $d\mu = dm$ aus der Lösung verdampft, lasse man den Druck π nur auf die Trennungsoberfläche der Flüssigkeit wirken. Die entsprechende Arbeit ergiebt sich gleich

$$dL_3 = p\,d(\mu s) + (\pi + p)\,d(\mathrm{M}\sigma''), \qquad (82)$$

wobei

$$\sigma'' = \sigma + \frac{\sigma}{\varkappa}(p_0 - \pi - p), d\mu + d\mathrm{M} = 0, \qquad (83)$$

sein muss; daraus folgt:

$$dL_3 = ps\,d\mu - (\pi + p)\left(\sigma'' - \varsigma\frac{\partial\sigma''}{\partial\varsigma}\right)d\mu, \tag{84}$$

und man erhält auf ähnliche Weise, wie im Falle (34):

$$dL_3 = ps\,dm - (\pi + p)\left(\sigma - \varsigma\frac{\partial\sigma}{\partial\varsigma}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial p}{\partial q_0}\frac{\partial q_0}{\partial v}\right)dm$$

$$-(p+\pi)(p_0 - \pi - p)\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \varsigma\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\varsigma}\right)dm. \tag{85}$$

Für das vierte Stadium erhält man wie früher:

$$dL_4 = p_0\,s_0\,lg\frac{p}{p_0}. \tag{86}$$

Im fünften Stadium des Kreisprocesses wird die übriggebliebene Menge m des flüssigen Lösungsmittels sammt gelöstem Stoff vom Drucke $\pi + p + \frac{\partial p}{\partial\mu}d\mu$ zum Drucke $\Pi + p_0 + q'$ herabgeführt. Die entsprechende Arbeit ergiebt sich gleich

$$L_5 = \frac{\sigma}{2\varkappa}[(p+\pi)^2 - (\Pi + p_0 + q')^2]\,m$$

$$-(\pi + p)\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial p}{\partial q_0}\frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \varsigma\frac{\partial\sigma}{\partial\varsigma}\right)dm. \tag{87}$$

Die sechste und die siebente Stufe des betrachteten Processes bleiben dieselben, wie im früheren Falle.

Setzt man die Summe der Werthe der auf jeder Stufe des obigen Kreisprocesses geleisteten Arbeit gleich Null, und differenzirt man die erhaltene Gleichung zweimal nach Π, so erhält man dieselben Gleichungen (47) und (49), wie früher, das heisst:

$$\frac{\sigma}{\varkappa} - \varsigma\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\varsigma} = \frac{\sigma}{2\varkappa} + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0},$$

$$\left(\sigma - \varsigma\frac{\partial\sigma}{\partial\varsigma}\right)\left(1 - \frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\right) = \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0 + 2q_0) - \frac{\sigma}{2\varkappa}p_0.$$

Setzt man in der erwähnten Arbeitssumme $\Pi = 0$, und berücksichtigt man, dass ebenso, wie im Falle (18)

$$q_0 = q - \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial v}(p_0 - \pi - p), \tag{88}$$

so erhält man leicht:

$$(p_0 + q - \pi - p)\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0 + q - \pi - p)^2 + p_0 s_0 \, lg \frac{p}{p_0} = 0. \tag{89}$$

Wird der äussere Druck π so gewählt, dass $\pi = q$ ist, so muss $p = p_0$ werden ohne aber die Gleichheit von σ'' und σ_0 zur Folge zu haben.

Es ist auch zu bemerken, dass die Form des Zusammenhangs zwischen q und v keinen Einfluss auf die erhaltenen Resultate (89) oder (69) hat. Daraus folgt, dass alle Bemühungen, die erwähnte Form aus dem Abrechnen ähnlicher isothermischer Kreisprocesse wie oben zu ermitteln, als fruchtlos zu betrachten sind.

Man kann noch zu einigen weiteren Beziehungen zwischen den den Zustand einer Lösung characterisirenden Grössen kommen, indem man die Wärmemengen ermittelt, die auf jeder Stufe der vorherbetrachteten Kreisprocesse dem System zugeführt werden müssen, damit die Temperatur derselben unveränderlich bleibe.

Um die betreffenden Berechnungen einleuchtender zu machen hat man zuerst Folgendes zu beachten.

Wird eine gegen äussere Kräfte auf reversiblem Wege geleistete Arbeit in der Form ausgedrückt:

$$dL = Pdm + Kd\vartheta, \tag{90}$$

worin $d\vartheta$ die Aenderung der absoluten Temperatur ϑ bezeichnet, so lässt sich die dabei dem System zugeführte Wärmemenge dQ folgenderweise darstellen:

$$dQ = Cd\vartheta + hdm, \tag{91}$$

wobei, falls dQ in mechanischen Einheiten ausgedrückt werden soll:

$$h = \vartheta\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} - \frac{\partial K}{\partial m}\right), \quad \frac{\partial C}{\partial v} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} - \frac{\partial K}{\partial m}\right). \tag{92}$$

Nun wollen wir den letzten Kreisprocess, als einen allgemeineren Fall, in Betracht ziehen. Dabei wird es uns nur darauf ankommen die Ausdrücke für h zu finden, da die Temperatur immer constant bleiben soll.

Fängt man mit dem ersten Stadium des Kreisprocesses an, so hat man

$$dL_1 = -(\Pi + p_0)\sigma_0' dm + (\Pi + p_0 + q')\left(\sigma' + m\frac{\partial\sigma'}{\partial m}\right) dm + \left[m_0 \frac{\partial\sigma'_0}{\partial\theta}(\Pi + p_0) + m\frac{\partial\sigma'}{\partial\theta}(\Pi + p_0 + q')\right] d\theta, \tag{93}$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial P}{\partial\theta} = -(\Pi + p_0)\frac{\partial\sigma_0'}{\partial\theta} + (\Pi + p_0 + q')\left(\frac{\partial\sigma'}{\partial\theta} + m\frac{\partial^2\sigma'}{\partial m\,\partial\theta}\right) + \frac{\partial q'}{\partial\theta}\left(\sigma' + m\frac{\partial\sigma'}{\partial m}\right), \tag{94}$$

wobei Π so abgeändert werden kann, dass $\Pi + p_0$ immer constant bleibe. Weiter ergiebt sich:

$$\frac{\partial K}{\partial m} = -\frac{\partial\sigma_0'}{\partial\theta}(\Pi + p_0) + \frac{\partial\sigma'}{\partial\theta}(\Pi + p_0 + q') + m\frac{\partial^2\sigma'}{\partial\theta\,\partial m}(\Pi + p_0 + q') + m\frac{\partial\sigma'}{\partial\theta}\frac{\partial q'}{\partial m}, \tag{95}$$

$$\theta\left(\frac{\partial P}{\partial\theta} - \frac{\partial K}{\partial m}\right) = h_1 = \theta\left[\frac{\partial q'}{\partial\theta}\left(\sigma' - \varsigma\frac{\partial\sigma'}{\partial\varsigma}\right) - m\frac{\partial\sigma'}{\partial\theta}\frac{\partial q'}{\partial m}\right]. \tag{96}$$

Ist die Beziehung zwischen q' und v in der Form gegeben:

$$\Phi(q', v) = R\theta \quad d. h. \quad \Phi(q', m\sigma') = R\theta, \tag{97}$$

so ergiebt sich:

$$\frac{\partial q'}{\partial v} = \left(\frac{\Phi}{\theta} - \frac{\partial\Phi}{\partial v}m\frac{\partial\sigma'}{\partial m}\right)\frac{1}{\frac{\partial\Phi}{\partial q}}, \qquad \frac{\partial q'}{\partial m} = -\frac{\partial\Phi}{\partial v}\left(\sigma' + m\frac{\partial\sigma'}{\partial m}\right)\frac{1}{\frac{\partial\Phi}{\partial q}}, \tag{98}$$

infolge dessen der Ausdruck (96) in den folgenden übergeht:

$$h_1 = \frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}}\left(\sigma' - \zeta\frac{\partial\sigma'}{\partial\zeta}\right), \tag{99}$$

oder nach (16), (47) und (49):

$$h_1 = \frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}}\left[\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)\left(1-\frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q'}{\partial v}\right)-(\Pi+q')\left(\frac{\sigma}{\varkappa}-\zeta\frac{\partial\frac{\sigma}{\varkappa}}{\partial\zeta}\right)\right]$$

$$= \frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}}\left[\sigma_0+\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}(p_0+2q_0)-\frac{\sigma}{2\varkappa}p_0-(\Pi+q_0)\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}+\frac{\sigma}{2\varkappa}\right)\right] \tag{100}$$

Um den Werth von $\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}}$ durch q_0 auszudrücken verfährt man auf ähnliche Weise, wie im Falle (18), und man setzt:

$$\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}} = \left(\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}}\right)_{q'=q_0} + \left[\frac{\left(\frac{\partial\Phi}{\partial q'}\right)^2-\Phi\frac{\partial^2\Phi}{\partial q'^2}}{\left(\frac{\partial\Phi}{\partial q'}\right)^2}\frac{\partial q'}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial\sigma'}\frac{\partial\sigma'}{\partial(\Pi+q)}\right]_{q'=q_0}(\Pi+q_0),$$

oder einfach:

$$\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q'}} = \frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q_0}} - \frac{\sigma}{\varkappa}m\frac{\partial q_0}{\partial v}(\Pi+q_0), \tag{101}$$

da es leicht zu ersehen ist, dass der Werth von

$$\frac{\sigma}{\varkappa}\Phi\frac{\partial^2\Phi}{\partial q^2},$$

als eine Grösse von der Ordnung $\frac{1}{\varkappa^2}$ sich ergiebt. Infolge des (101) verwandelt sich (100) in

$$h_1 = \frac{\Phi}{\frac{\partial \Phi}{\partial q_0}} \left[\sigma_0 + (p_0 + q_0) \left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} - \frac{\sigma}{2\varkappa} \right) - \Pi \left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} + \frac{\sigma}{2\varkappa} \right) \right]$$

$$- (\Pi + q_0)\, \sigma_0 \frac{\sigma}{\varkappa} m \frac{\partial q_0}{\partial c}. \tag{102}$$

Der Werth von h_1 stellt bekanntlich die Grösse der sogenannten Verdünnungswärme dar. Vernachlässigt man die elastischen Eigenschaften der Flüssigkeit indem man $\varkappa = \varkappa_0 = \infty$ setzt und nimmt man für stark verdünnte Lösungen $\Phi = q_0\, c$ an, so erhält man ganz einfach: $h_1 = q_0 \sigma_0$.

Wird nun die Lösung im zweiten Stadium des Processes durch die Druckkraft F elastisch deformirt, so ergiebt sich die dem zuwachs $d\sigma_1$ entsprechende Arbeit gleich:

$$dL_2 = F d\sigma' (m + dm), \tag{103}$$

woraus folgt:

$$h_2 = (m + dm) \frac{\partial F}{\partial \vartheta}, \quad \text{da} \quad K = 0 \text{ ist}, \tag{104}$$

und die der ganzen Aenderung entsprechende latente Wärme ergiebt sich gleich

$$Q_2 = (m + dm) \int_{F = \Pi + p_0 + q' + \frac{\partial q'}{\partial m} dm.}^{F = p + \pi} \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d\sigma'. \tag{105}$$

Da aber

$$\sigma' = \sigma - \frac{\sigma}{\varkappa} (F - p_0) + \sigma \beta (\vartheta - \vartheta_0) \tag{106}$$

gesetzt werden darf, wo β den Wärmeausdehnungscoefficienten bezeichnet und σ schon als unabhängig von ϑ zu betrachten ist, hat man für $d\sigma' = 0$:

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = \frac{F - p_0}{\varkappa} \frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta} + \beta \varkappa + \frac{\partial p_0}{\partial \vartheta} \tag{107}$$

und ausserdem, für $d\vartheta = 0$:

$$d\sigma' = -\frac{\sigma}{\varkappa} dF; \tag{108}$$

demzufolge erhält man:

$$Q_2 = -(m+dm)\left[\vartheta\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial\varkappa}{\partial\vartheta}\int(F-p_0)\,dF+\vartheta\left(\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta}\right)\int dF\right]$$

$$= -(m+dm)\,\vartheta\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial\varkappa}{\partial\vartheta}\frac{1}{2}\left[(p+\pi-p_0)^2-(\Pi+q')^2\right]$$

$$-(m+dm)(\pi+p-\Pi-p_0-q')\left(\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta}\right)\vartheta$$

$$+\vartheta\left[\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial\varkappa}{\partial\vartheta}(\Pi+q')+\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta}\right]m\frac{\partial q'}{\partial m}dm; \qquad (109)$$

da aber nach (23)

$$\frac{\sigma}{\varkappa^2}m\frac{\partial q'}{\partial m}=\frac{\sigma}{\varkappa^2}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)$$

gesetzt werden darf, so erhält man:

$$Q_2 = -(m+dm)\vartheta\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial\varkappa}{\partial\vartheta}\frac{1}{2}\left[(p+\pi-p_0)^2-(\Pi+q_0)^2\right]$$

$$-(m+dm)\vartheta(p+\pi-\Pi-p_0-q_0)\left(\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{b p_0}{\partial\vartheta}\right)$$

$$+\vartheta\left[\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial\varkappa}{\partial\vartheta}(\Pi+q_0)+\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta}\right]m\frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\sigma\zeta}\right)dm, \qquad (110)$$

wobei die Grössen von der Ordnung $\frac{\beta}{\varkappa}$ vernachlässigt werden.

Die dem dritten Stadium entsprechende Arbeit lässt sich nach (82) auf folgende Weise darstellen:

$$dL_3 = p\,d(\mu s)+(p+\pi)\,d(M\sigma'')$$

$$= \left[p\left(s+\mu\frac{\partial s}{\partial\mu}\right)-(p+\pi)\sigma''+M\frac{\partial\sigma''}{\partial M}\right]d\mu$$

$$+\left[p\mu\frac{\partial s}{\partial\vartheta}+(p+\pi)M\frac{\partial\sigma''}{\partial\vartheta}\right]d\vartheta, \qquad (111)$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(s + \mu \frac{\partial s}{\partial \mu}\right) + p\left(\frac{\partial s}{\partial \theta} + \mu \frac{\partial^2 s}{\partial \mu \partial \theta}\right) - \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(\sigma'' + M \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right)$$

$$-(p+\pi)\left(\frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} + M \frac{\partial^2 \sigma''}{\partial M \partial \theta}\right),$$

$$\frac{\partial K}{\partial \mu} = p \frac{\partial s}{\partial \theta} - (p+\pi) \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} + \frac{\partial p}{\partial \mu}\left(\mu \frac{\partial s}{\partial \theta} + M \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}\right) + p\mu \frac{\partial^2 s}{\partial \mu \partial \theta}$$

$$+ (p+\pi) M \frac{\partial^2 \sigma''}{\partial \theta \partial \mu},$$

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} - \frac{\partial K}{\partial \mu} = \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(s - \sigma'' - M \frac{\partial \sigma''}{\partial M}\right) + \mu\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\frac{\partial s}{\partial \mu} - \frac{\partial p}{\partial \mu}\frac{\partial s}{\partial \theta}\right) - \frac{\partial p}{\partial \mu} M \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta}, \quad (112)$$

und für den Fall, wo $\mu = 0$ ist:

$$h_3 = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta}\left(s - \sigma'' - M \frac{\partial \sigma''}{\partial M}\right) - \theta \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} \frac{\partial p}{\partial q} M \frac{\partial q}{\partial M}, \quad (113)$$

wo q dem Drucke $p + \pi$ entspricht. Es ist aber

$$\sigma'' + M \frac{\partial \sigma''}{\partial M} = \sigma'' - \zeta \frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}$$

und man hat nach (31):

$$M \frac{\partial q}{\partial M} = -\zeta \frac{\partial q}{\partial \zeta} = M \frac{\partial q}{\partial v}\left(\sigma'' - \zeta \frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right);$$

desshalb geht die Gleichung (113) in die folgende über:

$$h_3 = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} s - \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} - \frac{\partial \sigma''}{\partial \theta} \frac{\partial p}{\partial q} M \frac{\partial q}{\partial v}\right)\left(\sigma'' - \zeta \frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right). \quad (114)$$

Für das vierte Stadium hat man:

$$dQ_4 = p_0 s_0 \, lg \frac{p}{p_0} dm \quad (115)$$

Für das fünfte Stadium berechnet man auf dieselbe Weise wie für das zweite:

$$Q_5 = m \int_{F=\pi+p+\frac{\partial p}{\partial \mu}d\mu}^{F=\Pi+p_0+q'} \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d\sigma'$$

$$= -m\vartheta \frac{\sigma}{\varkappa^2} \frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta} \frac{1}{2} \left[(\Pi + q_0)^2 - (\pi + p - p_0)^2 \right]$$

$$- m\vartheta (\Pi + p_0 + q_0 - \pi - p) \left(\beta\sigma + \frac{\sigma}{\varkappa} \frac{\partial p_0}{\partial \vartheta} \right)$$

$$- \vartheta \left[\frac{\sigma}{\varkappa^2} \frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta} (\pi + p - p_0) + \beta\sigma + \frac{\sigma}{\varkappa} \frac{\partial p_0}{\partial \vartheta} \right] \frac{\partial p}{\partial q} m \frac{\partial q}{\partial r} \left(\sigma'' - \varsigma \frac{\partial \sigma''}{\partial \varsigma} \right) d\mu; \quad (116)$$

dabei ist zu beachten, dass

$$\frac{\sigma}{\varkappa^2} \frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta} (\pi + p - p_0) + \beta\sigma + \frac{\sigma}{\varkappa} \frac{\partial p_0}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \sigma''}{\partial \vartheta} + \frac{\sigma}{\varkappa} \frac{\partial p}{\partial \vartheta}, \quad (117)$$

da

$$\sigma'' = \sigma - \frac{\sigma}{\varkappa} (\pi + p - p_0) + \beta\sigma (\vartheta - \vartheta_0). \quad (118)$$

Für das sechste Stadium ergiebt sich leicht:

$$h_6 = -\vartheta \frac{\partial p_0}{\partial \vartheta} (s_0 - \sigma_0), \quad (119)$$

und schliesslich hat man für das siebente Stadium:

$$dQ_7 = dm \int_{F=p_0}^{F=\Pi+p_0} \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d\sigma'_0, \quad (120)$$

wobei

$$\sigma'_0 = \sigma_0 - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0} (F - p_0) + \beta_0 \sigma_0 (\vartheta - \vartheta_0). \quad (121)$$

Demzufolge ergiebt sich:

$$dQ_7 = -\vartheta \left[\frac{\sigma_0}{\varkappa_0^2} \frac{\partial \varkappa_0}{\partial \vartheta} \frac{1}{2} \Pi^2 + \Pi \left(\beta_0 \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\varkappa_0} \frac{\partial p_0}{\partial \vartheta} \right) \right] dm. \quad (122)$$

Nach dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz muss die Summe

$$h_1 dm + Q_2 + h_3\, dm + dQ_4 + Q_5 + h_6\, dm + dQ_7$$

gleich Null werden. Auf diese Weise erhält man, indem man $M = m$ und $d\mu = dm$ setzt:

$$\frac{\Phi}{\frac{\partial \Phi}{\partial q_0}}\left[\sigma_0 + (p_0 + q_0)\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} - \frac{\sigma}{2\varkappa}\right) - \Pi\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} + \frac{\sigma}{2\varkappa}\right)\right] - (\Pi + q_0)\sigma_0 \frac{\partial q_0}{\partial v} m \frac{\sigma}{\varkappa}$$

$$- \theta \frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial \varkappa}{\partial \theta}\frac{1}{2}\left[(p + \pi - p_0)^2 - (\Pi + q)^2\right] - \theta\left(\beta\sigma + \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right)(p + \pi - \Pi - q_0 - p_0)$$

$$+ \theta\left[\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial \varkappa}{\partial \theta}(\Pi + q_0) + \beta\sigma + \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right] m \frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right)$$

$$+ \theta\frac{\partial p}{\partial \theta}\left[s - \left(\sigma'' - \zeta\frac{\partial \sigma''}{\partial \zeta}\right)\left(1 + \frac{\partial p}{\partial q} m \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial q}{\partial v}\right)\right] + p_0 s_0 \lg \frac{p}{p_0} - \theta\frac{\partial p_0}{\partial \theta}(s_0 - \sigma_0)$$

$$- \theta\left[\frac{\sigma_0}{\varkappa_0^2}\frac{\partial \varkappa_0}{\partial \theta}\frac{1}{2}\Pi^2 + \Pi\left(\beta_0\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right)\right] = 0. \tag{123}$$

Differenzirt man die obige Gleichung nach Π, so erhält man:

$$- \frac{\Phi}{\frac{\partial \Phi}{\partial q_0}}\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} + \frac{\sigma}{2\varkappa}\right) - \sigma_0\frac{\partial q_0}{\partial v} m \frac{\sigma}{\varkappa} + \theta\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial \varkappa}{\partial \theta}(\Pi + q_0) + \theta\left(\beta\sigma + \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right)$$

$$+ \theta\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial \varkappa}{\partial \theta} m \frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma - \zeta\frac{\partial \sigma}{\partial \zeta}\right) - \theta\frac{\sigma_0}{\varkappa_0^2}\frac{\partial \varkappa_0}{\partial \theta}\Pi - \theta\left(\beta_0\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\frac{\partial p_0}{\partial \theta}\right) = 0. \tag{124}$$

Das nochmalige Differenziren ergiebt:

$$\frac{\sigma}{\varkappa^2}\frac{\partial \varkappa}{\partial \theta} = \frac{\sigma_0}{\varkappa_0^2}\frac{\partial \varkappa_0}{\partial \theta}, \tag{125}$$

oder bis auf die Grössen zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\sigma'}{\varkappa_0}\right) = \frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\sigma_0'}{\varkappa_0}\right) \tag{125'}$$

Benutzt man schliesslich die Gleichungen (124) und (125) so kann man die Gleichung (123) folgenderweise transformiren:

$$\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q_0}}\left[\sigma_0-p_0\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}-\frac{\sigma}{2\varkappa}\right)+q_0\frac{\sigma}{\varkappa}\right]+\theta\sigma_0\frac{\partial\frac{1}{\varkappa_0}}{\partial\theta}\tfrac{1}{2}[(p+\pi-p_0)^2+q^2{}_0]$$

$$-\theta(p+\pi_0-p)\left(\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\right)+\theta\left(\beta\sigma+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\right)m\frac{\partial q_0}{\partial v}\left(\sigma-\zeta\frac{\partial\sigma}{\partial\zeta}\right)$$

$$+\theta\left(\beta_0\sigma_0+\frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\right)q_0+p_0s_0\,lg\frac{p}{p_0}-\theta\frac{\partial p_0}{\partial\theta}(s_0-\sigma_0)$$

$$+\theta\frac{\partial p}{\partial\theta}\left[s-\left(\sigma''-\zeta\frac{\partial\sigma''}{\partial\zeta}\right)\left(1+\frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p}{\partial q_0}m\frac{\partial q_0}{\partial v}\right)\right]=0. \qquad (126)$$

Wollte man q_0 durch q ersetzen, so müsste man, wie im Falle (101), die Beziehung

$$\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q_0}}=\frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q}}-\frac{\partial q_0}{\partial v}m\frac{\sigma}{\varkappa}(p_0-p-\pi) \qquad (127)$$

benutzen und ausserdem

$$\frac{q}{\varkappa}=\frac{q_0}{\varkappa},\quad \beta q=\beta q_0 \quad \text{u. s. w.}$$

setzen.

Um Gleichung (126) noch weiter zu vereinfachen, differenzire man zuerst die Gleichung (89) nach θ und das erhaltene Resultat multiplicire man mit θ; es ergiebt sich alsdann

$$\theta\left[\frac{\partial p_0}{\partial\theta}+\frac{\partial q}{\partial\theta}-\frac{\partial p}{\partial\theta}\right]\sigma+(p_0+q-\pi-p)\theta\beta_0\sigma_0$$

$$+\theta\left[\frac{\partial p_0}{\partial\theta}+\frac{\partial q}{\partial\theta}-\frac{\partial p}{\partial\theta}\right]\frac{\sigma_0}{\varkappa_0}(p_0+q-\pi-p)+\theta\sigma_0\frac{\partial\frac{1}{\varkappa_0}}{\partial\theta}\tfrac{1}{2}(p_0+q-\pi-p)^2$$

$$+\theta\left[s\frac{\partial p}{\partial\theta}-s_0\frac{\partial p_0}{\partial\theta}\right]+p_0s_0\,lg\frac{p}{p_0}=0. \qquad (128)$$

Zieht man die Gleichung (128) von der Gleichung (126) ab und berücksichtigt man (127), so erhält man, indem man $\sigma''-\zeta\frac{\partial\sigma''}{\partial\zeta}$ auf dieselbe Weise wie in (85) ausdrückt:

$$\frac{\Phi}{\frac{\partial \Phi}{\partial q}}\left[\sigma_0 - p_0\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} - \frac{\sigma}{\varkappa}\right) + q\frac{\sigma}{\varkappa}\right]$$
$$+\sigma_0 \frac{\partial q}{\partial v} m \frac{\sigma}{\varkappa}\left[\vartheta\frac{\partial(p_0-p)}{\partial\vartheta} + \vartheta\beta\varkappa - (p_0-p-\pi)\right]$$
$$-\vartheta(p_0-p-\pi)\left[\sigma_0 q \frac{\partial \frac{1}{\varkappa_0}}{\partial\vartheta} + \beta_0\sigma_0 - \beta\sigma + \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta} - \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right]$$
$$+\vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\left[(\pi+p)\left(\frac{\sigma}{2\varkappa}-\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}\right) - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}q\right] - \vartheta\frac{\partial q}{\partial\vartheta}\left[\sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}(p_0-p-\pi)\right] = 0. \quad (129)$$

Es ergiebt sich aber aus der Gleichung (97):

$$\Phi(q, m\sigma'') = R\vartheta, \quad \vartheta\frac{\partial\Phi}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial\vartheta} + \vartheta\frac{\partial\Phi}{\partial v} m\frac{\partial\sigma''}{\partial\vartheta} = \Phi, \quad \frac{\partial q}{\partial v} = -\frac{\frac{\partial\Phi}{\partial v}}{\frac{\partial\Phi}{\partial q}}, \qquad (130)$$

und, nach (117), erhält man aus (130):

$$\vartheta\frac{\partial q}{\partial\vartheta} = \frac{\Phi}{\frac{\partial\Phi}{\partial q}} - \vartheta m\frac{\partial q}{\partial v}\left[\sigma\frac{\partial\frac{1}{\varkappa_0}}{\partial\vartheta}(\pi+p-p_0) - \beta\sigma - \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial(p_0-p)}{\partial\vartheta}\right]; \qquad (131)$$

ausserdem darf man in dem mit $\frac{1}{\varkappa}$ multiplicirten Gliedern der Gl. (129) $\Phi = qv$ setzen. Auf diese Weise lässt sich die Gl. (129) in die folgende Form bringen:

$$p_0 q\left(\frac{\sigma}{2\varkappa} - \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}\right) + q^2\frac{\sigma}{\varkappa} - \vartheta(p_0-p-\pi)\left[\beta_0\sigma_0 - \beta\sigma + \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta} - \frac{\sigma}{\varkappa}\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right]$$
$$+\vartheta\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\left[(\pi+p)\left(\frac{\sigma}{2\varkappa} - \frac{\sigma_0}{2\varkappa_0}\right) - \frac{\sigma_0}{\varkappa_0}q\right] = 0. \qquad (132)$$

Neben der letzten Gleichung besteht noch die Gleichung (124), die infolge (125) und bei $\Phi = qv$ in die folgende übergeht:

$$-q\left(\frac{\sigma_0}{2\varkappa_0} + \frac{\sigma}{2\varkappa}\right) + \vartheta q\frac{\partial\frac{1}{\varkappa}}{\partial\vartheta}(\sigma_0 - \sigma) + \sigma_0\frac{q}{\varkappa}$$
$$+\vartheta(\beta\sigma - \beta_0\sigma_0) + \vartheta\left(\frac{\sigma}{\varkappa} - \frac{\sigma_0}{\varkappa}\right)\frac{\partial p_0}{\partial\vartheta} = 0. \qquad (134)$$

Kiew, September 1900.

ÜBER DIE SCHWINGUNGSAMPLITUDE DER ELEKTRONEN

VON

W. KAUFMANN.

---

1). Betrachtet man die Schwingungen eines leuchtenden Moleküls gemäss der von Herrn H. A. Lorentz [1]) zuerst angegebenen Anschauungsweise als hervorgebracht durch die Bewegungen der mit Elektricität geladenen materiellen Atome, so führt die quantitative Untersuchung des Zeeman'schen [2]) Phänomens zu der notwendigen Consequenz, dass ausser den gewöhnlichen, sogenannten chemischen, Atomen noch kleinere, stets negativ geladene Teilchen vorhanden sein müssen, deren Masse nur etwa $\frac{1}{1700}$ derjenigen des *H*-Atoms beträgt. Einen nahezu identischen Wert erhielt Verfasser [3]) bei Untersuchung der Kathodenstrahlen. Für das Folgende werde der von Herrn S. Simon [4]) bestimmte Wert $\frac{\varepsilon}{m} = 1{,}865.10^7$ zu Grunde gelegt (ε = Ladung, m = Masse eines Teilchens).

Es soll nun im Folgenden versucht werden, den Wert der Schwingungsamplitude dieser Teilchen der sogenannten „*Elektronen*" zu berechnen; u. zw., wie gleich hier bemerkt werden soll, einen oberen Grenzwert.

---

[1]) H. A. Lorentz, Leiden 1895.

[2]) P. Zeeman, Phil. Mag. 1897 Sept. p. 255.

[3]) W. Kaufmann, Wied. Ann. **62**, p. 596; 1897.

[4]) S. Simon, Wied. Ann. **69**, p. 611; 1899.

2). Es sei m die Masse eines Elektrons.

n die Zahl der in einem Atome vorhandenen schwingenden Elektronen.

N die Zahl der Atome in einem Grammäquivalent.

ρ die Schwingungsamplitude eines Elektrons.

τ die Schwingungszeit.

Nimmt man die Schwingungen als kreisförmig an, so ist die Geschwindigkeit $\frac{2\pi\rho}{\tau}$ und die kinetische Energie eines einzelnen Elektrons:

$$K = \frac{4\pi^2\rho^2}{\tau^2} \cdot \frac{m}{2} = \frac{2\pi^2\rho^2 m}{\tau^2}. \tag{1}$$

Die kinetische Energie sämtlicher Elektronen in einem Grammäquivalent ist demnach:

$$K = \frac{2\pi^2\rho^2 m n N}{\tau^2}; \tag{2}$$

nun ist

$$\frac{\varepsilon}{m} = 1{,}865.10^7, \tag{3}$$

ferner, wenn ε' die Ladung und M_H die Masse eines H-Atoms bedeutet:

$$\frac{\varepsilon'}{M_H} = 9650. \tag{4}$$

Setzt man, wie ja meist geschieht, $\varepsilon = \varepsilon'$, so ist

$$m = M_H \cdot \frac{9650}{1{,}865.10^7} = M_H . 5{,}19 . 10^{-4}. \tag{5}$$

Es ist also:

$$m N = M_H N . 5{,}19 . 10^{-4}$$

und, da $M_H N$, d. i. die Gesamtmasse eines Grammäquivalents Wasserstoff, gleich 1:

$$m N = 5{,}19 . 10^{-4} \tag{6}$$

sodass:

$$(7) \qquad K = \frac{2\pi^2 \rho^2 n \, 5{,}19 \, . \, 10^{-4}}{\tau^2}$$

und:

$$(8) \qquad \rho^2 = \frac{\tau^2 K}{2\pi^2 n \, 5{,}19 \, . \, 10^{-4}}.$$

Bezeichnet man mit C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen, mit μ das Molekulargewicht eines einatomigen Gases, z. B. des *Na*-Dampfes, so ist $C_v \, \mu = 3 \, g\text{-}Cal$ [1]) $= 1{,}26 \, . \, 10^8$ Absol. Einh.

Ist T die absolute Temperatur, so ist die Energie eines Grammäquivalents:

$$(9) \qquad K_0 = T \, C_v \, \mu = 1{,}26 \, . \, 10^8 \, . \, T.$$

Diese Energie besteht zum weitaus grössten Teil in fortschreitender Bewegung der Moleküle, sodass die Energie der Schwingungen der Elektronen jedenfalls kleiner ist als K_0. Bezeichnet $\varkappa$ einen ächten Bruch, so ist demnach:

$$(10) \qquad K = \varkappa \, K_0 = \varkappa \, . \, 1 \, . \, 26 \, . \, 10^8 \, . \, T.$$

Die Schwingungszeit τ des Lichtes der *D*-Linien ist:

$$(11) \qquad \tau = 1{,}96 \, . \, 10^{-15} \, Sek.$$

sodass wir erhalten:

$$(12) \qquad \rho = \sqrt{\frac{\varkappa}{n} T} \, . \, \sqrt{\frac{1{,}96^2 \, . \, 10^{-30} \, . \, 1{,}26 \, . \, 10^8}{2\pi^2 \, . \, 5{,}19 \, . \, 10^{-4}}} = \\ = 2{,}18 \, . \, 10^{-10} \, . \sqrt{\frac{\varkappa}{n} T};$$

setzen wir $T = 2000^0$ der ungefähren Temperatur des Bunsenbrenners, so wird:

$$(13) \qquad \rho = 9{,}76 \, . \, 10^{-9} \, . \sqrt{\frac{\varkappa}{n}}$$

oder angenähert:

---

[1]) F. Richarz, Verhdl. D. phys. Ges. 1. p. 47; 1899.

$$\rho = 10^{-8} \cdot \sqrt{\frac{\varkappa}{n}}.$$

Hierbei ist $\varkappa < 1$, $n \geqq 1$; folglich $\frac{\varkappa}{n} < 1$, sodass wir auch schreiben können:

(14) $$\rho < 10^{-8} cm.$$

Wahrscheinlich is ρ von dieser oberen Grenze sehr weit entfernt, da ja aus dem Werte des Verhältnisses C_p/C_v der specifischen Wärmen für einatomige Gase folgt, dass $\varkappa$ sehr klein sein muss. Da der sogenannte Radius der Wirkungssphäre eines Gasmoleküls von der Ordnung 10^{-8} ist, so folgt aus obigem Resultat jedenfalls, dass die Schwingungsweite der Elektronen viel kleiner ist als der Molekularradius.

Göttingen, Oktober 1900.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR LE RÉSONATEUR DE HERTZ

PAR

A. TURPAIN.

Le circuit métallique en forme de cerceau qui constitue le résonateur électrique de Hertz est sans contredit l'invention la plus personnelle et la plus originale de toute l'oeuvre expérimentale du physicien de Bonn.

Par quel mécanisme un excitateur en activité agit-il sur un résonateur placé dans son voisinage? Pourquoi une étincelle tantôt vive, tantôt faible et presqu'imperceptible se manifeste t'elle au micromètre du résonateur? En un mot, quelle distribution électrique s'étage le long du fil qui forme le résonateur?

Pour qu'un résonateur disposé dans un champ hertzien concentré par deux fils parallèles éprouve des alternatives de fonctionnement et d'extinction, il faut donner à l'appareil soit un mouvement de translation en maintenant le plan du résonateur perpendiculaire au plan des fils de concentration, soit un mouvement de rotation dans son plan, mouvement qui fait décrire au micromètre la circonférence même du résonateur.

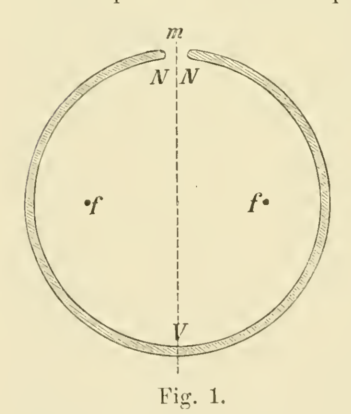


Fig. 1.

Les diverses théories de la résonance électrique s'accordent à reconnaître un noeud d'ondes stationnaires électriques à chacune des extrémités en regard du résonateur constituant les deux pôles de son micromètre, et elles indiquent comme siège d'un ventre de ces ondes la région du résonateur diamétralement opposée au micromètre (fig. 1).

Cette division du résonateur hertzien en deux concamérations successives est en accord avec la loi expérimentale suivante qui rend compte de l'observation du mouvement de translation donné au résonateur: „*La longueur d'onde des oscillations électriques qui excitent un résonateur filiforme donné est égale*, (abstraction faite de la perturbation micrométrique) *au double de la longueur du résonateur.*" [1])

Comment cette distribution s'accorde t'elle avec les phénomènes que présente un résonateur qui, placé dans une section ventrale du champ, est animé d'un mouvement de rotation de 360° dans son plan?

On constate pendant ce mouvement de rotation la production au micromètre de deux étincelles de longueur maximum. Ces étincelles se produisent lorsque le micromètre est à l'une ou l'autre extrémité du diamètre du résonateur perpendiculaire au plan des fils de concentration. Entre les positions de ces maxima s'observent deux positions pour lesquelles une extinction à peu près complète se produit au micromètre. Ces positions sont aux extrémités du diamètre du résonateur contenu dans le plan des fils de concentration.

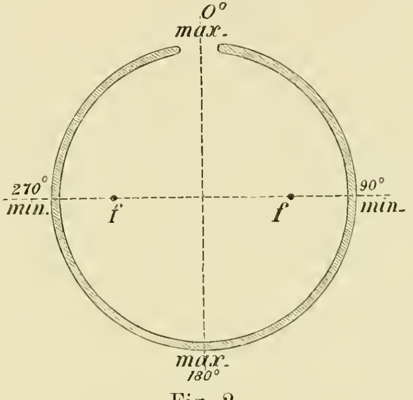


Fig. 2.

Le diamètre correspondant aux azimuts de maximum d'etincelles est donc en croix avec le diamètre qui correspond aux azimuts d'extinction, ainsi que l'indique la figure 2.

Ces phénomènes semblent assez difficiles à interprêter en admettant la distribution électrique théorique précédemment indiquée. Que l'on admette, en effet, qu'à une étincelle de longueur maxima correspond un ventre, ou bien qu'on voit dans cette étincelle l'indication d'un noeud, l'observation précédente n'en semble pas moins montrer la succession de quatre concamérations le long du circuit du résonateur.

Bien que cette nouvelle distribution soit manifestement en désaccord

---

[1]) H. Poincaré. Les oscillations électriques, p. 237. (G. Carré, Paris, 1894). — A. Turpain. Sur le résonateur de Hertz. (Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris, 31 janvier 1898). — Recherches expérimentales sur leso scillations électriques, p. 93 (A. Hermann. Paris 1899).

avec la loi qui lie la longueur d'un résonateur à la longueur d'onde des oscillations qui l'excitent, elle paraît cependant confirmée par l'observation des phénomènes que présente un résonateur à quatre micromètres [1]) situés aux extrémités de deux diamètres rectangulaires (fig. 3). — On observe, en effet, que pour un réglage convenable des micromètres une rotation de 90° imprimée à l'appareil est suivie de l'extinction des deux micromètres *m, m'* primitivement étincelants et de la mise en activité des micromètres *n, n'* qui étaient éteints avant la rotation.

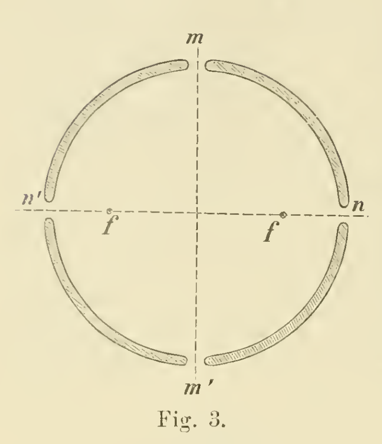


Fig. 3.

Il y a quelques années j'ai montré [2]) qu'un résonateur circulaire de Hertz qui présente une coupure (fig. 4) indépendemment de celle offerte par l'interruption micrométrique fonctionne aussi aisément qu'un résonateur complet.

Le lois qui régissent le fonctionnement du résonateur à coupure sont des plus simples et peuvent toutes se résumer dans l'énoncé suivant: „*Dans un resonateur à coupure la coupure joue le rôle que jouait le micromètre dans le résonateur complet*".

En particulier, en ce qui concerne les positions d'extinction qu'on observe par rotation du résonateur dans son plan on constate que: „*Pour obtenir l'extinction il faut amener le milieu de la coupure dans l'un des deux azimuts que devrait occuper le micromètre pour donner le même résultat si le résonateur était complet*".

Fig. 4.

Ce fait expérimental rapproché de la loi de distribution qu'énoncent les diverses théories de la résonance électrique assigne comme position des noeuds des ondes stationnaires d'un

[1]) A. Turpain. — Recherches expérimentales etc..... p. 84.

[2]) „ — Sur les expériences de Hertz. Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 4 avril 1895).

résonateur à coupure les extrémités de la coupure et comme position du ventre des mêmes ondes le point du résonateur également éloigné des deux extrémités de la coupure.

Cette distribution électrique le long du résonateur à coupure semble en parfait accord avec l'observation suivante.

Par un artifice de construction facile à imaginer on rend la coupure d'un résonateur à coupure mobile par rapport au micromètre de telle sorte que l'arc qui separe le milieu de la coupure du micromètre puisse croître depuis une valeur voisine de 50° jusqu'à 180°. — Disposant alors le résonateur de manière à ce que la coupure soit constamment situé dans un azimut de maximum d'effet, on fait varier l'arc d'écart entre le micromètre et le milieu de la coupure. — Pour chaque arc on relève la longueur maximum d'étincelle qu'on obtient au micromètre. — On constate que l'intensité de l'étincelle au micromètre croît avec l'arc compris entre la coupure et le micromètre.

Si l'on admet que l'étincelle du micromètre d'un résonateur coupé mesure l'intensité du mouvement vibratoire hypothétique dont ce résonateur est le siège au point où se trouve le micromètre, cette observation confirme la distribution électrique précédemment indiquée. Le résonateur à coupure se présente alors comme ayant un noeud de vibration aux deux extrémités limitant la coupure et un ventre au point diamétralement opposé au milieu de la coupure.

Toutefois cette observation semble en contradiction avec le fait suivant : Si au cours de cette même expérience on vient à rapprocher l'une de l'autre les deux extremités de la coupure jusqu'à ce qu'une étincelle jaillisse entre elle on constate que cette étincelle présente une longueur sensiblement égale à la plus grande de toutes celles observées jusque là au micromètre du résonateur coupé, c'est à dire égale à celle qu'on observe au micromètre lorsque l'arc séparant le milieu de la coupure du micromètre atteint 180°.

D'après l'hypothèse admise que l'étincelle du micromètre mesure l'intensité du mouvement vibratoire on est amené à supposer l'existence d'un ventre de vibration au point même où l'on admettait précedemment un noeud.

D'autre part le rapprochement de ces deux expériences ainsi que la comparaison des lois régissant les positions d'extinction d'un résonateur complet à celles régissant les positions d'extinction d'un résonateur à coupure conduisent à se demander quelle distinction on doit faire entre

le micromètre d'un résonateur complet en activité et le micromètre d'un résonateur à coupure en activité.

En définitive si l'observation du résonateur complet comme celle du résonateur à coupure conduisent toutes deux à des lois expérimentales simples, ces lois ne paraissent pas en accord avec la distribution électrique que les diverses théories de la résonance électrique assignent à ces deux sortes de résonateurs. Bien plus, alors que certaines expériences semblent confirmer la distribution électrique qu'indique la théorie, d'autres expériences non moins nettes que les premières l'infirment.

C'est dans le but de rechercher les causes de ce désaccord, et de coordonner, si possible, ces différents faits à première vue contradictoires que j'ai entrepris les expériences que je vais décrire.

Je me suis proposé d'appliquer à cette recherche une méthode qui permette de se rendre compte, au même instant, de l'état électrique des divers points du résonateur tout le long du conducteur qui le constitue. A cet effet j'ai renfermé tout le résonateur, sauf le micromètre, dans un tube de verre *t* de forme circulaire dans lequel l'air est suffisamment raréfié pour permettre au conducteur du résonateur de produire la luminescence de cet air raréfié (fig. 5). Si la raréfaction est convenable le résonateur décèle les états électriques qui se succèdent le long de l'arc conducteur qu'il forme par la luminescence que ce conducteur produit aux divers points du tube. La luminescence ainsi produite peint aux yeux par son éclat plus ou moins vif, plus ou moins estompé l'état électrique des divers points du résonateur en activité qui la produit.

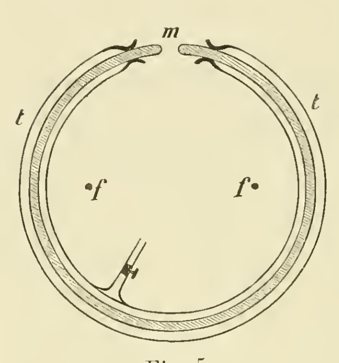


Fig. 5.

Il est à craindre dans l'emploi de ce dispositif que la luminescence de la gaine gazeuse qui enserre le résonateur ne provienne pas de la seule action du conducteur qui forme le résonateur. Il peut arriver que les fils qui concentrent le champ produisent eux mêmes directement la luminescence du tube à gaz raréfié. Les phénomènes qui doivent déceler la distribution électrique le long du résonateur se trouvent alors troublés.

Le degré de raréfaction qui convient le mieux pour que le résonateur

produise seul la luminescence est celui qui correspond à une pression de $\frac{1}{200}$ de millimètre.

Les expériences suivantes montrent qu'alors la luminescence est produite seulement par le résonateur :

1°. — Si l'on déplace un pont le long des fils, la luminescence disparait ou réapparait suivant que le pont atteint une position nodale ou ventrale des oscillations qui excitent le résonateur. Pour admettre l'influence directe des fils sur la luminescence produite il faut supposer que la gaine gazeuse admette exactement la même longuer d'onde que le résonateur.

2°. — La luminescence cesse complètement lorsqu'on ferme le micromètre du résonateur.

3°. — La luminescence produite accompagne le résonateur lorsqu'on le déplace dons son plan.

4°. — Enfin le tube de verre circulaire privé du conducteur formant résonateur et amené au même degré de raréfaction ne devient pas lumineux bien qu'il soit disposé dans le champ dans les mêmes conditions que lorsqu'il contenait le conducteur métallique.

Les observations faites à l'aide de cette méthode dont l'emploi est ainsi légitimé, ont porté sur le *résonateur complet*, sur le *résonateur complet à deux spires*, sur le *résonateur à coupure* et sur le *résonateur à deux micromètres*. Elles ont donné les résultats suivants :

Résonateur complet. — Le micromètre est placé dans un des deux azimuts de maximum d'étincelle, (voir fig. 5). La luminescence ne se produit pas tant que le micromètre est fermé. Dès qu'il est ouvert elle se produit très faible aux environs immédiats des pôles du micromètre, elle est nulle dans toute autre région. A mesure qu'on augmente la distance explosive du micromètre, la luminescence qui se produit intéresse de part et d'autre des pôles du micromètre des arcs égaux de plus en plus grands. Quand les pôles du micromètre sont trop éloignés pour qu'il se produise entre eux des étincelles, la luminescence est maxima ; elle intéresse alors de part et d'autre des arcs de 120° à 150°. La seule région qui reste obscure est la région diamétralement opposée au micromètre. La luminescence décroît d'ailleurs et s'estompe depuis du micromètre où elle est la plus intense jusqu'à la région obscure.

Si l'on déplace le résonateur dans son plan le micromètre d'un azimut de maximum à un azimut d'extinction, la luminescence accompagne le

mouvement du résonateur. Les deux arcs lumineux diminuent de grandeur lorsqu'on se rapproche de l'azimut d'extinction. La luminescence cesse complètement dès qu'on atteint cet azimut.

Résonateur à deux spires. — Ce résonateur est constitué par un fil d'aluminium disposé suivant l'axe d'un tube de verre qui est recourbé de manière à former deux spires circulaires. Les deux extrémités du fil d'aluminium sortent du tube auquel elles sont soudées à l'aide de mastic Galaz et aboutissent aux pôles d'un micromètre placé à l'extérieur du tube de verre.

Le résonateur est disposé de telle sorte que le plan des spires est perpendiculaire à la direction des fils qui concentrent le champ. Le rayon qui passe par le micromètre est normal au plan des fils.

On constate que la luminescence qui se produit autour du fil d'aluminium est d'autant plus vive que le micromètre est plus ouvert. Elle intéresse de part et d'autre du micromètre des arcs de 180° environ. Le reste du résonateur est obscur. La luminescence cesse dès qu'on ferme le micromètre.

On aurait pu espérer en employant un semblable résonateur constitué par deux spires circulaires que la luminescence indiquerait une division du résonateur en quatre concamérations successives au lieu de deux seulement. Pourquoi n'obtient-on pas le deuxième harmonique de la vibration que décèle un résonateur de même longueur contourné en une seule spire circulaire?

Ainsi que le fait prévoir la mesure de la longueur d'onde des oscil-

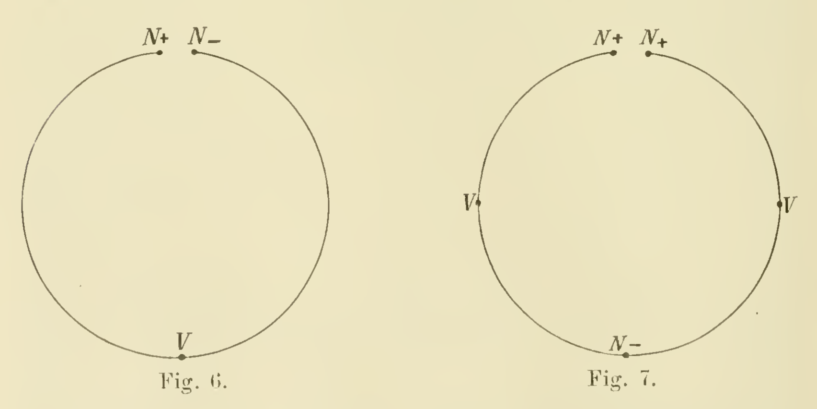


Fig. 6. Fig. 7.

lations qui excitent un résonateur à deux spires, l'expérience montre une division de ce résonateur en deux concamérations seulement.

Il est à remarquer d'ailleurs qu'en admettant qu'on parvint à déterminer la division d'un résonateur en quatre concamérations successives, le procédé d'observation basé sur la production d'une étincelle au micromètre ou d'une luminescence d'un tube-enveloppe doit être impuissant à montrer le 2ème harmonique ainsi que tout harmonique de rang pair. — En effet dans la division qu'indique la théorie et dont les expériences de luminescence démontrent l'existence, les deux noeuds de vibration situés aux pôles du micromètre sont de signes contraires (fig. 6). Pour une division en quatre concamérations (2ème harmonique) les pôles du micromètre seraient les sièges de noeuds de mêmes signes, (fig. 7). Or il est fort possible que l'étincelle, comme la luminescence, n'est due qu'à l'existence de noeuds de vibration voisins et de

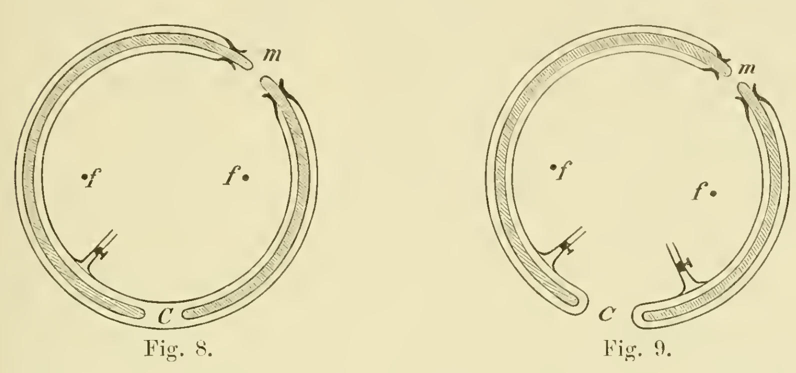


Fig. 8. Fig. 9.

signes contraires, et qu'aucun phénomène lumineux n'accompagne l'existence aux pôles du micromètre de noeuds de mêmes signes.

Toutefois c'est là une assertion que l'expérience seule, si on parvient à la réaliser, pourra vérifier.

Résonateur à coupure. On a inséré les arcs métalliques dans les tubes de verre à air raréfié de trois manières différentes:

Les deux arcs conducteurs constituant le résonateur sont placés dans un même tube circulaire de telle sorte que la coupure est à l'intérieur du tube, dans l'air raréfié, (fig. 8). Ou bien encore les deux arcs sont contenus chacun dans un tube circulaire épousant sa forme. Dans ce second cas, les extrémités de la coupure se trouvent à l'intérieur, (fig. 9) ou à l'extérieur, (fig. 10) des tubes de verre. Le micromètre est dans tous les cas disposé à l'extérieur des tubes.

Coupure dans l'air raréfié, (fig. 8). — Les azimuts d'extinction et de maximum d'effet sont les mêmes que pour un résonateur à coupure dans

l'air. Les maxima ont lieu lorsque la coupure est dans l'azimut 0° ou dans l'azimut 180° (voir fig. 2). La coupure étant disposée dans l'azimut 180° et le micromètre étant fermé, on observe une sorte d'effluve entre les deux extrémités de la coupure et une luminescence assez intense le long de chaque conducteur sur un arc de 40° à 50°. Tout le reste du resonateur est obscur. — Dès qu'on ouvre le micromètre une étincelle s'y produit, l'effluve diminue d'intensité entre les extrémités de la coupure et les arcs lumineux deviennent moins longs et mois intenses. Dès que le micromètre, graduellement ouvert cesse de donner des étincelles, on observe plus ni effluve ni luminescence. — Si l'on déplace le résonateur dans son plan la luminescence accompagne le résonateur et l'intensité du phénomène décroît lorsque la coupure s'approche d'un azimut d'extinction (90° ou 270°) pour lequel aucune luminescence ne persiste.

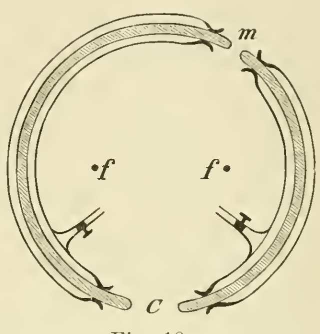


Fig. 10.

Coupure dans l'air, les extrémités de la coupure comprises (fig. 9) *ou non comprises* (fig, 10) *dans les tubes à air raréfié.* — On observe les mêmes phénomènes que precedemment. L'effluve qui se produisait entre les extrémités de la coupure est seule absente. La luminescence intéresse de part et d'autre de la coupure des arcs plus étendus que précédemment.

On voit que l'aspect présenté par un résonateur complet dont le micromètre est aussi ouvert que possible concorde avec l'aspect présenté par un résonateur à coupure dont le micromètre est fermé. Le premier présente une luminescence maximum au voisinage du micromètre, le second au voisinage de la coupure. Les deux appareils sont en effet les mêmes: ce sont *deux résonateurs à coupure sans micromètres*. La présence du tube à air raréfié permet en effet de se rendre compte du fonctionnement des appareils sans avoir à consulter les micromètres. — Ces expériences expliquent que les lois du résonateur à coupure soient celles qui régissent le résonateur complet à condition de faire jouer à la coupure le rôle dévolu au micromètre du résonateur complet.

Résonateur à deux micromètres. — Ce résonateur est constitué par deux tiges métalliques en forme de demi-circonférences, placées à

l'intérieur de tubes de verre semi circulaires dont l'air a été convenablement raréfié. Chaque tige porte à l'une de ses extrémités une vis micrométrique qui vient buter contre l'extrémité libre de l'autre tige: le résonateur se trouve ainsi muni de deux micromètres diametralement opposés. La course des vis micrométriques est de longueur telle qu'elle permet de produire une coupure dans la région qu'occupe le micromètre.

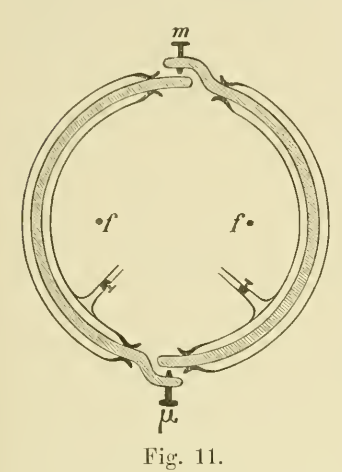


Fig. 11.

On place le plan du résonateur perpendiculaire à la direction des fils de concentration et de sorte que le diamètre qui passe par les micromètres soit perpendiculaire au plan des fils f de concentration. Soient m et μ les deux micromètres (fig. 11). On constate les phénomènes suivants:

m et μ sont fermés: On observe aucune luminescence.

m est peu ouvert, μ est fermé: L'étincelle qui se produit au micromètre m est accompagnée d'une faible luminescence de la partie des arcs avoisinant m.

m est très ouvert, μ est fermé: L'étincelle n'éclate plus en m. La luminescence devient très vive et intéresse une partie notable (120° environ) des arcs se terminant en m.

m est très ouvert, on ouvre graduellement μ. — La luminescence diminue lorsqu'on fait croître l'ouverture du micromètre μ. Elle cesse complètement dès qu'aucune étincelle ne se manifeste plus entre les pôles du micromètre μ.

m et μ sont peu ouverts. — Si les deux micromètres sont ouverts de manière, à ce qu'il éclate des étincelles à l'un et l'autre, pour un réglage convenable, la luminescence se manifeste tantôt le long de portions d'arcs avoisinant m, tantôt le long de portions d'arcs avoisinant μ.

m et μ sont très ouverts. — Les deux micromètres forment alors deux coupures; on observe aucune luminescence.

Interprétation des expériences. — On peut interprêter les expériences ci-dessus dont quelques-unes ne sont que la répétition des expériences précédentes en admettant qu'un résonateur en activité est le siège d'un courant électrique oscillatoire cheminant alternativement

d'une des extrémités vers l'autre. — Soient A et B les extrémités de la coupure, le courant chemine de A vers B pendant une demi période et de B vers A pendant la demi periode suivante.

Les valeurs de la densité électrique en A et B au cours d'une periode τ sont :

Temps	Densité en A	Densité en B
0	$+\sigma$	$-\sigma$
$\frac{\tau}{4}$	0	0
$\frac{\tau}{2}$	$-\sigma$	$+\sigma$
$\frac{3\tau}{4}$	0	0
τ	$+\sigma$	$-\sigma$

Au point M (fig. 12) également distant de A et de B la densité électrique reste constamment nulle.

Si la coupure est assez grande pour qu'aucune étincelle ne puisse la traverser, la densité électrique acquiert en A et en B, à la fin de chaque demi période, la plus grande valeur possible. (valeur absolue). — La luminescence est la plus vive.

Si on diminue la grandeur de la coupure de telle sorte qu'une étincelle puisse éclater entre les deux extrémités, la valeur maxima de la densité électrique en A et en B devient $\sigma' < \sigma$ et la luminescence est moins vive.

Fig. 12.

Si on ferme complètement la coupure, aucun courant ne circule plus dans le circuit fermé que présente le résonateur. La densité électrique est nulle en tout point de ce circuit à chaque instant. Aucune luminescence ne se manifeste.

Une coupure AB existant dans le résonateur, on ouvre progressivement un micromètre placé en M. — L'étincelle qui se manifeste en M et qu'une luminescence voisine n'accompagne pas doit être attribuée au passage du courant cheminant alternativement de A vers B et de B vers

A. On conçoit que la présence du micromètre abaisse la valeur maxima qui limite la variation de densité en A et en B. La luminescence au voisinage de A et de B doit donc diminuer par l'ouverture du micromètre situé en M. — Tant qu'une étincelle peut jaillir en M le courant peut circuler entre A et B, la luminescence s'observe au voisinage de A et de B et présente une plus ou moins grande intensité. Dès que l'ouverture du micromètre en M est telle qu'aucune étincelle ne s'y produit plus, aucun courant ne peut plus s'établir. La présence de cette *seconde coupure* doit donc faire cesser tout phénomène de luminescence.

Si la coupure AB et l'ouverture du micromètre M sont d'égale grandeur et susceptibles l'une et l'autre de permettre la production d'une étincelle il peut arriver que l'étincelle éprouve une plus grande difficulté à se produire à l'une des interruptions qu'à l'autre; cela peut avoir lieu tantôt à l'une, tantôt à l'autre des interruptions. *La plus résistante des interruptions jouera le rôle de coupure.* Les portions voisines des conducteurs qui y aboutissent seront entourés de luminescence, alors que l'autre interruption (*la moins résistante*) sera seulement le siège d'une étincelle produite par le courant circulant dans le résonateur.

C'est dans cette interprétation de l'expérience, qu'il faut voir la distinction à faire entre le micromètre d'un résonateur complet en activité et le micromètre d'un résonateur à coupure en activité.

En résumé si l'on conçoit le mouvement électrique hypothétique le long d'un résonateur filiforme en activité à la manière dont se produit le mouvement de l'air dans un tuyau sonore, le résonateur peut être comparé à un tuyau sonore fermé à ses extrémités, et présentant dans sa longueur deux concamérations. *Le résonateur doit donc être considéré comme ayant un ventre de vibration au milieu de sa longueur et deux noeuds de signes contraires à ses deux extrémités.*

On admet dans cette interprétaion que la luminescence produite dans le tube à air raréfié qui contient le résonateur est la plus vive aux noeuds c'est-à-dire aux points où la variation de la densité électrique est la plus grande, et qu'elle est nulle aux ventres.

Bordeaux, 15 octobre 1900.

Über die von einem elliptisch schwingenden Ion emittirte und absorbirte Energie

von

MAX PLANCK.

Unter den Vorstellungen, welche man sich gegenwärtig von den Vorgängen bilden kann, die in den Centren der Emission und der Absorption der Licht- und Wärmestrahlung sich abspielen, besitzt durch ihre Einfachheit und Verwendbarkeit die grössten Vorzüge die namentlich von H. A. Lorentz ausgebildete Annahme, dass die Quelle aller Strahlungserscheinungen in schnellen Schwingungen diskreter elektrisch geladener Theilchen, der Ionen oder Elektronen, besteht, welche ihre Schwingungsenergie durch Ausstrahlung dem umgebenden Aether mittheilen, und umgekehrt durch Absorption von ihm empfangen können. In den gewöhnlichen ponderabeln Körpern hat man sich diese schwingenden Ionen sehr nahe aneinanderliegend zu denken, so dass die unmittelbar benachbarten mit sehr bedeutenden Kräften auf einander wirken werden. Aber die Fähigkeit eines schwingenden Ions, Energie zu emittiren und auffallende Strahlung zu absorbiren, ist ihrem Wesen nach nicht nothwendig an das Vorhandensein benachbarter Ionen, sondern vielmehr an die Schwingungsvorgänge des Ions selbst gebunden; und wenn man auch aus der Emission und Absorption eines einzelnen Ions noch keineswegs unmittelbar auf die entsprechenden Grössen in einem System von dicht aneinander gelagerten Ionen schliessen kann, so dürfte es doch als Vorarbeit für die Behandlung zusammengesetzter Fälle nützlich sein, die quantitative Berechnung der von einem einzelnen schwingenden Ion emittirten und absorbirten Energie auszuführen.

Zunächst soll über die Schwingungsform des Ions gar keine specielle

Annahme gemacht werden. Die einzige Voraussetzung, von der wir ausgehen, ist, dass das im Vakuum befindliche Ion, mit einem anderen ruhenden Ion von gleicher und entgegengesetzter Ladung zu einem Molekül vereinigt, schnelle Schwingungen ausführt und daher in jedem Augenblick mit jenem zusammen einen elektrischen Dipol vorstellt, von schnell wechselndem Moment, und dass die Dimensionen dieses Dipols beständig klein sind gegen die Länge der von ihm in das Vakuum ausgesendeten Welle, oder, für unperiodische Vorgänge, gegen diejenige Länge, welche erhalten wird, wenn man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum dividirt durch die „verhältnissmässige Geschwindigkeit" $\frac{1}{X}\frac{\partial X}{\partial t}$ der Schwingungen des Ions, wobei X irgend eine Schwingungscomponente bedeutet. Nur unter dieser Voraussetzung ist nämlich der elektrische Zustand des Moleküls durch sein elektrisches Moment als vollkommen bestimmt anzusehen, da sonst die elektrische Kraft eine merkliche Zeit brauchen würde, um sich von einer Stelle des Moleküls zu einer anderen fortzupflanzen, und nur unter dieser Voraussetzung kann man die elektrischen Vorgänge im umgebenden Felde immer in bestimmtem Sinne in eine „primäre", von Aussen auf das Ion fallende und dasselbe erregende, und in eine „sekundäre", vom Ion als Centrum ausgehende Welle zerlegen, ebenso wie auch nur dann die gesammte vorhandene Energie sich zerlegen lässt in einen Theil, der von dem augenblicklichen Schwingungszustand des Ions abhängt, und den wir die Schwingungsenergie des Ions nennen wollen, und in einen anderen Theil, den wir die Energie des umgebenden Feldes nennen.

Wir wollen uns zunächst mit der „sekundären", vom schwingenden Ion ausgehenden Welle beschäftigen, indem wir etwa annehmen, dass gar keine erregende Welle vorhanden ist und nur einfaches Abklingen stattfindet. Es handelt sich dann um die Berechnung der von dem schwingenden Ion emittirten Energie. Sei der Vektor, welcher das elektrische Moment des im Anfangspunkt der Coordinaten befindlichen Dipols darstellt, mit $\mathfrak{m}$ bezeichnet [1]); dann ist die von dem Molekül

[1]) Die Bezeichnungen schliessen sich ganz denen von H. A. LORENTZ in seinem „Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern" an, mit der alleinigen Ausnahme, dass ich hier, um den Zusammenhang mit meinen früheren Arbeiten aufrecht zu erhalten, das elektrostatische Maasssystem benutze.

sich nach Aussen fortpflanzende elektromagnetische Welle an irgend einem Ort x, y, z, dessen Entfernung r vom Molekül gross ist gegen die Dimensionen desselben, zu irgend einer Zeit t gegeben durch die Componenten der elektrischen Kraft: [1])

$$\mathfrak{F}_x = \frac{\partial S}{\partial x} - \Delta\left(\frac{\mathfrak{m}_x}{r}\right), \ldots\ldots$$

und der magnetischen Kraft:

$$\mathfrak{H}_x = \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\mathfrak{m}_z}{r} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\mathfrak{m}_y}{r}\right)$$

$$= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial y}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_z}{r} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_y}{r}\right), \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Hierbei ist

$$S = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\mathfrak{m}_x}{r} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\mathfrak{m}_y}{r} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\mathfrak{m}_z}{r} \qquad (2)$$

und in $\mathfrak{m}_x$, $\mathfrak{m}_y$, $\mathfrak{m}_z$ ist, wie auch überall im Folgenden, statt des Arguments t der Wert $t - \frac{r}{V}$ (V Lichtgeschwindigkeit) zu setzen, so dass jede dieser drei Grössen Funktion von $t - \frac{r}{V}$ ist.

Bedenkt man, dass:

$$\Delta\frac{\mathfrak{m}_x}{r} = \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\frac{\mathfrak{m}_x}{r} = \frac{1}{V^2}\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r}$$

so kann man auch schreiben:

$$\mathfrak{F}_x = \frac{\partial S}{\partial x} - \frac{1}{V^2}\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r}, \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

und erkennt, dass in der Nähe des Dipols, wo die Glieder mit der ersten

---

[1]) H. A. Lorentz, l. c. p. 53, woselbst die Lösung für den allgemeineren Fall gegeben ist, dass das Molekül eine Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{p}$ besitzt.

Potenz von r im Nenner gegen die mit höheren Potenzen verschwinden, die elektrische Kraft $\mathfrak{F}$ ein Potential hat, vom Werthe:

$$-S = -\left(\mathfrak{m}_x \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \mathfrak{m}_y \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \mathfrak{m}_z \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right)$$

herrührend von dem elektrischen Moment $\mathfrak{m}$ des Dipols.

Emittirte Energie.

Um die von dem schwingenden Ion nach allen Richtungen emittirte Energie zu erhalten, legen wir um das Molekül eine Kugelfläche mit dem gegen seine Dimensionen grossen, aber gegen die Wellenlänge kleinen Radius r, und berechnen nach dem POYNTING'schen Satz die in der Zeit dt nach Aussen strömende Energie:

$$dE = dt \cdot \frac{V}{4\pi} \cdot \int [\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{H}]_n \, d\sigma$$

Der Ausdruck hinter dem Integralzeichen bedeutet die in der Richtung der äusseren Normale n von $d\sigma$, d.h. des Kugelradius r, genommene Componente des Vektorprodukts aus elektrischer und magnetischer Kraft. Ordnen wir die Glieder nach den Componenten $\mathfrak{F}_x$, $\mathfrak{F}_y$, $\mathfrak{F}_z$ der elektrischen Kraft, so ergiebt sich:

$$dE = dt \cdot \frac{V}{4\pi} \int d\sigma \left\{ \mathfrak{F}_x \left(\mathfrak{H}_y \frac{z}{r} - \mathfrak{H}_z \frac{y}{r} \right) + \ldots \right\}$$

oder, mit Benutzung der aus (1) und (2) folgenden Identität:

$$\mathfrak{H}_y \frac{z}{r} - \mathfrak{H}_z \frac{y}{r} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} - \dot{S} \frac{x}{r} \right)$$

$$dE = \frac{dt}{4\pi} \int d\sigma \left\{ \mathfrak{F}_x \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} - \dot{S} \frac{x}{r} \right) + \ldots \right\}$$

Diese in der Zeit dt durch die Kugelfläche nach Aussen strömende Energie dE ist aber nicht identisch mit der in derselben Zeit emittirten Energie. Denn sie enthält gewisse, und zwar sehr grosse, Glieder, welche sich als vollständige Differentialquotienten nach der Zeit darstellen und

deren zeitliches Integral daher nur von dem augenblicklichen Schwingungszustand des Dipols abhängt, d. h. ebenso wie das elektrische Moment $\mathfrak{m}$ bald zu und bald abnimmt. Diese Energie strömt also durch die Kugelfläche hin und her, abwechselnd nach der einen und nach der anderen Seite, sie ist daher nicht der emittirten Energie, welche den Dipol dauernd verlässt und in das umgebende Feld übergeht, sondern der Eigenenergie des Moleküls zuzurechnen, die sich abwechselnd auf grössere und kleinere Entfernungen vom Dipol hin verbreitet. Da es sich hier nun lediglich um die Berechnung der endgültig emittirten Energie handelt, so sind in dem Ausdruck von dE alle diejenigen Glieder wegzulassen, welche als vollständige Differentialquotienten der Zeit dargestellt werden können. Allerdings liegt in dieser Abspaltung einzelner Glieder eine gewisse Unbestimmtheit, aber die damit verbundene Willkür wird um so geringer, für je grössere Zeiten man die emittirte Energie berechnet. Bei der Licht- und Wärmestrahlung spielt dieselbe wohl niemals eine Rolle, da hier für die emittirte Energie immer nur solche Zeiten in Betracht kommen, die gegen die Dauer einer Schwingung ungeheuer gross sind.

Ersetzt man nun in dem letzten Ausdruck von dE die elektrische Kraft $\mathfrak{F}_x$, $\mathfrak{F}_y$, $\mathfrak{F}_z$ durch ihre in (3) angegebenen Werthe, so erhält man hinter dem Integralzeichen zunächst das Glied:

$$\frac{\partial S}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} - \dot{S}\frac{x}{r}\right) + \ldots\ldots$$

welches sich bei näherer Untersuchung als ein vollständiger Differentialquotient nach der Zeit t herausstellt, und zwar als der Differentialquotient der Funktion:

$$\frac{1}{2r}\cdot\left\{\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_x}{r}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_y}{r}\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_z}{r}\right)^2 - S^2\right\}$$

wie man auch durch Differentiation dieser Funktion nach t unter Berücksichtigung des Ausdrucks (2) von S erkennen kann.

Nach den obigen Ausführungen liefert dieses Glied keinen Beitrag zur emittirten Energie und kann daher weggelassen werden.

Der Rest von dE beträgt:

$$-\frac{dt}{4\pi V^2}\int d\sigma\left\{\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} - \dot{S}\frac{x}{r}\right) + \ldots\right\}$$

Nun ist

$$\frac{\partial}{\partial r}\frac{\mathfrak{m}_x}{r} = -\frac{\mathfrak{m}_x}{r^2} - \frac{1}{V}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r}$$

Folglich:

$$\frac{\partial}{\partial r}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} = -\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r^2} - \frac{1}{V}\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r} \qquad (4)$$

Die Einsetzung dieses Werthes in den Energieausdruck ergiebt abermals ein Glied, welches einen vollständigen Differentialausdruck nach t darstellt, nämlich das Glied:

$$\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_x}{r} \cdot \frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r^2}$$

und daher wegzulassen ist. Es bleibt übrig:

$$\frac{dt}{4\pi V^3}\int d\tau \left\{ \ddot{\mathfrak{m}}^2_x + \ddot{\mathfrak{m}}^2_y + \ddot{\mathfrak{m}}^2_z + V\dot{S}(x\ddot{\mathfrak{m}}_x + y\ddot{\mathfrak{m}}_y + z\ddot{\mathfrak{m}}_z) \right\}$$

Endlich führen wir die Componente des Moments $\mathfrak{m}$ in der Richtung r ein:

$$\mathfrak{m}_x\frac{x}{r} + \mathfrak{m}_y\frac{y}{r} + \mathfrak{m}_z\frac{z}{r} = \mathfrak{m}_r$$

Dann ist

$$x\ddot{\mathfrak{m}}_x + y\ddot{\mathfrak{m}}_y + z\ddot{\mathfrak{m}}_z = r\ddot{\mathfrak{m}}_r$$

und mit Berücksichtigung von (2) und (4):

$$\dot{S} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_x}{r} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_y}{r} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{\dot{\mathfrak{m}}_z}{r}$$

$$= -\frac{\dot{\mathfrak{m}}_r}{r^2} - \frac{1}{V}\cdot\frac{\ddot{\mathfrak{m}}_r}{r}$$

wodurch sich, unter Weglassung eines weiteren Gliedes, die emittirte Energie in der Form ergiebt:

$$\frac{dt}{4\pi V^3 r^2}\int d\tau\,(\ddot{\mathfrak{m}}^2_x + \ddot{\mathfrak{m}}^2_y + \ddot{\mathfrak{m}}^2_z - \ddot{\mathfrak{m}}^2_r)$$

oder kürzer geschrieben: [1])

$$\frac{dt}{4\pi V^3 r^2}\int d\sigma\,(\ddot{\mathfrak{m}}^2 - \ddot{\mathfrak{m}}_r{}^2)$$

Hier können $\ddot{\mathfrak{m}}$ und $\ddot{\mathfrak{m}}_r$, statt als Funktionen von $t - \frac{r}{V}$, als Funktionen von t allein angesehen werden, da nach der Voraussetzung r klein ist gegen die Wellenlänge. Dies Resultat lässt sich folgendermassen in Worte fassen:

Die von einem elektrischen Dipol mit dem veränderlichen Moment $\mathfrak{m}$ nach irgend einer Richtung r emittirte Energie ist proportional dem Quadrate der senkrecht zu r genommenen Componente des Vektors $\ddot{\mathfrak{m}}$. Da ferner $\mathfrak{m}$ durch das Produkt der unveränderlichen Ladung des beweglichen Ions und seiner Entfernung von dem entgegengesetzt geladenen als ruhend angenommenen Ion gegeben ist, so wird die Ausstrahlung in der Richtung r bedingt durch die senkrecht zu r genommene Componente der Beschleunigung des beweglichen Ions.

Zur Berechnung der Gesammt-Emission setzen wir den Winkel, welchen die Richtung des Vektors $\ddot{\mathfrak{m}}$ mit r bildet, gleich ϑ, und

$$d\sigma = r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi$$

Dann folgt für die ganze in der Zeit dt vom schwingenden Ion emittirte Energie:

$$\frac{dt}{4\pi V^3}\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi\, \ddot{\mathfrak{m}}^2 \sin^2\vartheta = \frac{2}{3}\frac{dt}{V^3}\ddot{\mathfrak{m}}^2$$

$$= \frac{2}{3}\frac{dt}{V^3}(\ddot{\mathfrak{m}}^2_x + \ddot{\mathfrak{m}}^2_y + \ddot{\mathfrak{m}}^2_z) \qquad (5)$$

Die nach allen Richtungen emittirte Energie setzt sich also additiv zusammen aus den von den drei linearen Schwingungen $\mathfrak{m}_x$, $\mathfrak{m}_y$, $\mathfrak{m}_z$ emittirten Energieen.

Vorstehendes Resultat wird sich jedenfalls noch leichter ableiten

---

[1]) $\ddot{\mathfrak{m}}$ bedeutet nicht den zweiten Differentialquotienten der Grösse des Vektors $\mathfrak{m}$, sondern die Grösse des Vektors, welcher die Componenten $\ddot{\mathfrak{m}}_x, \ddot{\mathfrak{m}}_y, \ddot{\mathfrak{m}}_z$ besitzt. (H. A. Lorentz, l. c. p. 10).

lassen, wenn man statt der rechtwinkligen Coordinaten x, y, z von vorneherein Polarcoordinaten benutzt.

Absorbirte Energie.

Wenn das betrachtete Ion von einer im umgebenden Felde fortschreitenden elektromagnetischen Welle getroffen wird, so wird auf seine Ladung eine Kraft ausgeübt und dadurch Energie übertragen werden. Diese Energie, welche den Schwingungen des Ions zugeführt wird, geht der erregenden, primären Welle verloren und ist daher als von dem Ion absorbiert zu bezeichnen. Die Berechnung derselben ist sehr einfach. Nennen wir jetzt $\mathfrak{F}_x$, $\mathfrak{F}_y$, $\mathfrak{F}_z$ die Componenten der elektrischen Kraft der erregenden Welle am Orte des Ions, wobei wir wieder voraussetzen, dass die Dimensionen der Bahn des Ions so klein sind, dass diese Grössen einen bestimmten Sinn haben, so ist die Arbeit, welche die erregende Welle an dem bewegten Ion in der Zeit dt leistet, nach unserer bisherigen Bezeichnung:

$$(\mathfrak{F}_x \dot{\mathfrak{m}}_x + \mathfrak{F}_y \dot{\mathfrak{m}}_y + \mathfrak{F}_z \dot{\mathfrak{m}}_z)\, dt \tag{6}$$

und dies daher auch die von dem bewegten Ion in der Zeit dt absorbirte Energie. In der Licht- und Wärmestrahlung wird diese Grösse gewöhnlich als wesentlich positiv angesehen; das ist aber nur dann zutreffend, wenn die absorbirte Energie nicht für ein Zeitelement, sondern für eine im Verhältniss zu einer Schwingungsperiode grosse Zeit genommen wird.

Elliptisch schwingendes Ion.

Die vollständigen Bewegungsgleichungen des Ion können erst dann aufgestellt werden, wenn die Abhängigkeit seiner Schwingungsenergie von seinem elektrischen Moment $\mathfrak{m}$ und dessen zeitlichen Differentialquotienten $\dot{\mathfrak{m}}$ bekannt sind. Der einfachste Fall, den wir wegen seiner Bedeutung für die Licht- und Wärmestrahlung im Folgenden noch kurz betrachten wollen, ist der der nahezu elliptischen Schwingung. Dieser Vorgang ist nahezu periodisch; er wird streng periodisch, wenn Energie weder emittirt noch absorbirt wird. Bei angenäherter Periodicität machen sich die Einflüsse der Emission und Absorption von Energie

nur verhältnissmässig langsam, erst nach Ablauf einer grossen Anzahl von Schwingungen, merklich geltend. Sehen wir zunächst von diesen Einflüssen ganz ab, so ist die Energie des schwingenden Ions constant zu setzen. Der Ausdruck derselben hat in dem betrachteten Falle die einfache Form:

$$\frac{1}{2}K(\mathfrak{m}_x^2+\mathfrak{m}_y^2+\mathfrak{m}_z^2)+\frac{1}{2}L(\dot{\mathfrak{m}}_x^2+\dot{\mathfrak{m}}_y^2+\dot{\mathfrak{m}}_z^2)$$

wobei K und L Constante. Die Bewegungsgleichungen des schwingenden Ions, ohne Dämpfung und ohne Erregung, sind dann:

$$K\mathfrak{m}_x+L\ddot{\mathfrak{m}}_x=0, \ldots\ldots$$

Die Schwingungsdauer beträgt:

$$T=2\pi\sqrt{\frac{L}{K}}$$

Ziehen wir nun die durch Energie-Emission verursachte Dämpfung in Betracht. Die Dämpfung bedingt in der Schwingungsgleichung ein Zusatzglied, so dass dieselbe lautet:

$$K\mathfrak{m}_x+L\ddot{\mathfrak{m}}_x+M\dot{\mathfrak{m}}_x=0, \ldots\ldots \qquad (7)$$

Das letzte Glied entspricht der Dämpfung und ist bei angenäherter Periodicität klein gegen jedes der beiden ersten. Der Werth der positiven Constanten M ergiebt sich durch folgende Rechnung. Die in der Zeit T einer Schwingung verlorene Schwingungs-Energie beträgt:

$$-\left[\frac{K}{2}(\mathfrak{m}_x^2+\mathfrak{m}_y^2+\mathfrak{m}_z^2)+\frac{L}{2}(\dot{\mathfrak{m}}_x^2+\dot{\mathfrak{m}}_y^2+\dot{\mathfrak{m}}_z^2)\right]_t^{t+T}$$

$$=-\int_t^{t+T}(K\mathfrak{m}_x\dot{\mathfrak{m}}_x+\ldots+L\dot{\mathfrak{m}}_x\ddot{\mathfrak{m}}_x+\ldots)\,dt$$

und nach (7):

$$=\int_t^{t+T}M(\dot{\mathfrak{m}}_x^2+\ldots)\,dt$$

Andererseits ist nach (5) die in der Zeit einer Periode emittirte Energie:

$$\frac{2}{3}\int_t^{t+T}\frac{dt}{V^3}(\ddot{\mathfrak{m}}^2_x+\ldots)$$

oder durch partielle Integration:

$$-\frac{2}{3}\int_t^{t+T}\frac{dt}{V^3}(\dot{\mathfrak{m}}_x\dddot{\mathfrak{m}}_x+\ldots)$$

oder, da nach (7) angenähert:

$$\dddot{\mathfrak{m}}_x=-\frac{K}{L}\dot{\mathfrak{m}}_x$$

$$\frac{2}{3}\int_t^{t+T}\frac{dt}{V^3}\frac{K}{L}(\dot{\mathfrak{m}}^2_x+\ldots)$$

Da nun die Dämpfung nur durch die Emission bedingt sein soll, so ist dies zugleich auch die verlorene Schwingungsenergie, und daher:

$$M=\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{V^3}\cdot\frac{K}{L}$$

Die Schwingungsgleichung lautet mithin:

$$K\mathfrak{m}_x+L\ddot{\mathfrak{m}}_x+\frac{2K}{3V^3L}\dot{\mathfrak{m}}_x=0,\ldots$$

Die ausdrücklich eingeführte Voraussetzung, dass das Dämpfungsglied klein sein soll gegen jedes der beiden anderen Glieder, erfordert, dass

K klein gegen $V^6 L^3$.

Wird endlich das Ion von Aussen her zu Schwingungen angeregt, so kommt noch die Absorption von Energie hinzu, und damit vervoll-

ständigt sich die Schwingungsgleichung mit Rücksicht auf (6), wie leicht einzusehen, in folgender Weise:

$$K \mathfrak{m}_x + L \ddot{\mathfrak{m}}_x + \frac{2K}{3V^3L} \dot{\mathfrak{m}}_x = \mathfrak{J}_x, \ldots$$

Diese Gleichung stellt also die Bewegung eines nahezu elliptisch schwingenden Ions vor, welches seine Energie durch Strahlung emittirt und zugleich aus auffallender Strahlung Energie absorbirt. Sie ist eine Verallgemeinerung einer früher von mir auf anderem Wege für eine geradlinige Schwingung abgeleiteten Gleichung. [1])

[1]) Wied. Ann. Bd. 60, p. 592, 1897.

DESCRIPTION D'UNE SIMPLE BALANCE MAGNÉTIQUE

PAR

G. GUGLIELMO.

J'ai décrit au commencement de cette année un aréomètre ayant la masse asymétrique qui plongé complètement dans un liquide et appuyé par un bout contre un plan horizontal, prend une inclinaison qui dépend de son poids et de sa forme ainsi que de la densité du liquide, et qui varie suivant une loi trèssimple lorsqu'une force vient à agir sur l'aréomètre. Si celui-ci est plus lourd que le liquide qu'il déplace, il doit être appuyé par son bout inférieur sur le plan horizontal, s'il est moins lourd il doit être appuyé par le bout supérieur sous et contre le même plan. Afin que l'aréomètre puisse s'incliner au dessus et au dessous de l'horizon il faut que le bout par lequel il est appuyé soit replié à angle droit du côté du plan, et que ce plan (une bande de verre accrochée par des fils en laiton au bord du récipient) se trouve à mi-hauteur du liquide. Enfin pour que l'azimut de l'aréomètre demeure constant pendant que l'inclinaison varie, il faut que le bout par lequel l'aréomètre est appuyé soit en forme de *T*, avec les bouts des deux branches effilés, repliés perpendiculairement à son plan, et fondus.

Le frottement qu' éprouve cet aréomètre dans la rotation sur ces deux pointes d'appui me paraît tout à fait inappréciable et je crois donc que cet aréomètre pourra servir à la mesure exacte de forces très petites; c'est pourquoi j'ai cherché à l'appliquer à la détermination des composantes horizontale et verticale du magnétisme terrestre, de la

densité et de la masse de très petites quantités d'un solide et à celle de la constante de la gravitation (¹).

Si A, B, C, sont le point fixe, le centre de gravité et le centre de poussée de l'aréomètre, il sera nécessaire pour l'équilibre que ces trois points soient dans un même plan vertical, que B et C soient du même côté de la verticale menée par A et que AB soit au dessous de AC. Si P et Q sont le poids de l'aréomètre et la poussée dans l'eau, d la densité du liquide, L et L^1 les distances BA, CA des centres de gravité et de poussée du point fixe, θ et θ^1 les angles que BA et CA font avec l'horizontale dans la position d'équilibre, il faudra que:

$$PL \cos \theta = Q\,d\,L^1 \cos \theta^1$$

Si $L \cos \theta < L^1 \cos \theta^1$ il faudra que $P > Qd$, l'aréomètre descendra dans le liquide et devra venir s'appuyer sur un plan horizontal; si $L \cos \theta > L^1 \cos \theta^1$ il faudra que $P < Qd$, l'aréomètre tendra vers la surface du liquide et devra venir reposer sous et contre le même plan. La pression contre ce plan sera d'autant plus petite que la différence entre P et Qd est moindre.

Si une force vient à agir sur l'aréomètre en équilibre, il déviera d'un certain angle α et si m est le moment de cette force dans la nouvelle position d'équilibre il viendra:

$$PL \cos (\alpha \pm \theta) + m = QdL^1 \cos (\alpha \pm \theta^1)$$

et en divisant cette égalité par la première on aura:

$$m = PL \cos \theta\,(\text{tang}\,\theta - \text{tang}\,\theta^1) \sin \alpha = k \sin \alpha$$

où k est une constante de l'aréomètre pour un même liquide; on pourra la déterminer aisément en observant la déviation produite par un poids connu.

Si l'aréomètre porte un barreau aimanté et s'il peut s'incliner dans le plan du méridien magnétique, si φ et φ^1 sont l'azimut de la ligne des pôles relatif au méridien magnétique et l'inclinaison de cette ligne

---

(¹) Pour cette détermination j'ai fait usage d'un gros ballon de deux litres de capacité, lesté par un petit ballon rempli de mercure, le tout immergé dans l'eau, où son poids apparent était de 0,5 gr., et suspendu par un fil de cocon, long de 1 mètre qui se trouvait dans un tube rempli d'eau.

sur l'horizon, si M est le moment magnétique du barreau et V et H les composantes verticale et horizontale du magnétisme terrestre, le moment de l'action magnétique terrestre sera $MH \sin \phi^1 + MV \cos \phi \cos \phi^1$.

Pour déterminer les produits MH et MV j'ai suivi les méthodes de Töpler qui m'ont paru les plus directes et les plus simples. Si l'on veut déterminer seulement MH il convient de faire usage d'un aréomètre formé d'une tige mince pourvue à un bout d'une boule de grandeur suffisante et à l'autre bout des pointes d'appui; il doit aussi être pourvu au bout libre d'un couteau de balance (ou d'une lame mince) avec le tranchant (ou le bord) perpendiculaire à l'axe et horizontal pour y poser les poids connus équivalents à l'action magnétique, qui devront être en fil de platine et auront la forme de cavaliers. Si l'aréomètre avec le barreau est moins lourd que le liquide qu'il déplace, les pointes d'appui et le tranchant du couteau sont tournés du même côté, ce qui rend plus aisée la mesure indispensable de leur distance.

Le barreau aimanté doit être fixé de façon qu'il soit perpendiculaire à l'axe de l'aréomètre, à la ligne des pointes fixes, et que dans la position d'équilibre en ajoutant quelques petits poids il soit vertical. Si alors on fait tourner le récipient de 180° autour d'un axe vertical le moment des poids qu'il faudra ajouter ou ôter à l'aréomètre pour rétablir l'exacte verticalité du barreau est égal au double du produit MH.

Pour fixer le barreau j'ai fait usage de cire à cacheter, mais il vaut mieux se servir de deux ressorts cylindriques soudés à angle droit dont l'un embrasse la tige de l'aréomètre et l'autre le barreau aimanté. De cette façon en approchant ou en éloignant le barreau des pointes fixes on obtient l'équilibre dans les conditions requises; en soulevant ou abaissant le même barreau on augmente ou diminue la sensibilité, et enfin en le tournant deux fois de 90° autour de son axe et en déterminant chaque fois MH, on peut corriger l'erreur causée par un défaut de parallèllisme de la ligne des pôles et de l'axe du barreau.

Pour observer les déviations de l'aréomètre j'y ai fixé un petit miroir dans lequel j'observais de la façon usuelle avec une lunette l'image d'une échelle divisée verticale; si les parois du récipient étaient transparentes et planes j'observais à travers d'elles et le miroir était vertical, si les parois étaient opaques le miroir avait son plan horizontal et je disposais au dessus un prisme rectangulaire, qui lui renvoyait les rayons venant de l'échèlle. Dans cette dernière disposition le tremblement de la

surface du liquide et celui de l'image fatiguent beaucoup l'oeil et il sera utile d'immobiliser cette surface en y posant une lame de verre à parois planes.

Au lieu de faire tourner le récipient de 180° autour d'un axe vertical, on peut retourner bout à bout l'aréomètre en l'appuyant sur une bande de verre accrochée a la paroi opposée. Il faut toujours deux lunettes et deux échelles ou deux positions de la même lunette avec l'échelle pour observer dans les deux directions opposées. Afin que les divisions des deux échelles ou d'une échelle dans les deux positions se correspondent exactement, je me sers d'un deuxième aréomètre, avec miroir mais sans aimant, disposé près du premier de façon que les deux images de l'échelle soient visibles en même temps dans le champ de la lunette. Lorsque l'on fait tourner le récipient, ce deuxième aréomètre ne change pas son inclinaison, qui peut servir de repère.

Pour déterminer MT il convient de faire usage d'un aréomètre formé d'un tube en verre mince de volume tel que la poussée qu'il éprouve dans le liquide soit peu différente de son poids avec le barreau, et pourvu à un bout des pointes d'appui et à l'autre du couteau pour les poids connus. Le barreau pas encore aimanté doit être fixé parallèlement à l'axe de l'aréomètre à l'intérieur ou à l'extérieur de façon qu'en ajoutant quelques petits poids dans la position d'équilibre la ligne des pôles soit exactement horizontale; il faut aussi qu'elle soit perpendiculaire à l'axe de rotation. Après, l'on aimante le barreau au moyen d'un courant électrique, et le moment des poids qu'il faudra ajouter ou ôter pour rétablir l'exacte horizontalité de la ligne des pôles sera égal à MT. Dans cette détermination il faut que le plan dans lequel peut tourner l'aréomètre soit perpendiculaire au méridien magnétique; ainsi l'action de la composante horizontale est nulle, soit parce que le barreau est horizontal, soit parce que cette composante est perpendiculaire au plan de rotation, ce qui est utile pour diminuer les erreurs causées par une imparfaite position de la ligne des pôles.

Quelquefois j'ai fixé le barreau à l'intérieur de l'aréomètre sur la paroi inférieure ou coaxialement; ces dispositions ont l'avantage qu'une fois que le barreau est fixé solidement avec de la cire à cacheter, il n'est plus sujet à des variations dans son poids ou dans sa position; parfois j'ai aussi fixé le barreau à l'extérieur au moyen de deux ressorts cylindriques soudés près de ses bouts, dans lesquels j'introduisais l'aréomètre, en le fixant avec de la cire à cacheter.

En introduisant cet aréomètre avec son barreau déjà aimanté dans un ressort cylindrique pourvu d'une tige perpendiculaire à son axe et aboutissant aux deux pointes d'appui déjà décrites, on pourra aussi déterminer de la façon déjà indiquée le produit MH et calculer la valeur de l'inclinaison magnétique; cette inclinaison pourra aussi être déterminée directement avec un aréomètre dont le centre de gravité tombe sur la droite AC, ce qu'il faut vérifier avant d'aimanter le barreau.

Il serait théoriquement possible de déterminer MH et MV en retournant seulement le barreau aimanté bout à bout puisqu' ainsi l'action magnétique change de signe, mais il faudrait que fût nulle ou bien connue la variation qu' éprouve le moment pondéral du barreau, et je ne sais si cela est possible avec une exactitude suffisante.

Les avantages de cet aréomètre sur la balance usuelle dont a fait usage Töpler me paraissent les suivants.

Le frottement est très-petit soit parce que le liquide interposé entre les pointes et le plan d'appui en empêche l'adhérence et agit comme lubrificateur, soit parce que la pression que ces pointes exercent sur le plan d'appui est assez petite et peut être diminuée autant que l'on veut; toutefois lorsqu'elle est très petite l'aréomètre est très sujet à se déplacer et à tomber de la bande de verre sur laquelle il est appuyé.

Dans la balance usuelle la sensibilité peut en théorie être accrue tant que l'on veut en soulevant le centre de gravité du fléau, mais dans la pratique le frottement et les imperfections du couteau posent des bornes à cette accroissement, puisque l'imparfaite rectilinéité et l'épaisseur du tranchant deviennent d'autant plus sensibles que le centre de gravité en est plus proche. Dans l'aréomètre à inclinaison variable la sensibilité peut être accrue indéfinement en théorie et en pratique, en approchant AC de AB, et les défauts des pointes d'appui ne modifient pas d'une façon appréciable cette sensibilité.

Cet aréomètre ne contient aucune pièce de précision, peut être construit très aisément et n'est pas très sujet à des dégâts.

Un désavantage assez grave consiste dans l'influence de la température, qui en faisant varier la densité du liquide et la poussée fait aussi varier l'inclinaison de l'aréomètre. Toute fois on peut remédier à cet inconvénient de plusieurs façons; on peut exécuter les déterminations dans des locaux où les variations de la température soient assez lentes et régulières; on peut aussi adopter les appareils connus qui ralentissent

ou empêchent ces variations, et on peut corriger les erreurs qu'elles produisent de la façon usuelle, avec déterminations alternatives, ou en observant l'effet qu'elles produisent dans un temps connu. Enfin l'on peut faire usage de deux aréomètres pareils disposés l'un près de l'autre, de façon que les deux images de l'échelle qu'ils produisent soient visibles en même temps dans le champ de la lunette. Les variations de la température agissent également sur ces deux aréomètres, et si l'un d'eux est pourvu d'un barreau non magnétique et partant n'est pas sujet à l'action magnétique, son inclinaison pourra servir de repère auquel il faudra rapporter les inclinaisons de l'autre aréomètre.

J'ai cherché aussi à éviter l'influence de la température en construisant des aréomètres dont le centre de poussée se trouvait sur la verticale menée par le point d'appui A, mais leur position d'équilibre était sujette à se déplacer sans cause apparente, peut-être à cause de l'imperfection des pointes d'appui.

Je ne crois pas que ces aréomètres, bien qu'il soient très sensibles, puissent remplacer les magnétomètres usuels dans la détermination de M/H et M/V. J'ai fait aussi des expériences au moyen d'un aréomètre avec aimant horizontal, appuyé par une seule pointe et par conséquent pouvant aussi tourner autour d'un axe vertical; toutefois le frottement dans cette rotation n'étant pas aussi petit que dans celle autour de l'axe horizontal, le barreau ne se disposait pas toujours exactement dans le méridien magnétique et j'observais des différences allant jusqu'à 10′.

J'ai fait bien des épreuves et des expériences avec ces aréomètres pour contrôler leurs avantages et leurs désavantages mais je n'ai pas fait des mesures magnétiques exactes, d'autant plus que je n'avais pas de magnétomètre; avec des appareil construits de façon provisoire et assez imparfaits j'ai obtenu une précision allant au moins jusqu'au centième de milligramme, mais quelquefois jusqu'au cinq-centième. Des résultats numériques sur la précision que l'on peut obtenir avec cet aréomètre dans la mesure de forces très petites seront publiés dans une note prochaine, sur la détermination des densités et des masses de quantités très petites d'un solide.

Cagliari, Cabinet de physique de l'Université.

UEBER CHARACTERISTISCHE CURVEN BEI DER ELECTRISCHEN ENTLADUNG DURCH VERDÜNNTE GASE

VON

EDUARD RIECKE.

---

1. Die Erscheinungen der strömenden Electricität boten der Untersuchung von Anfang an zwei verschiedene Seiten dar. Man konnte einmal den Strom als etwas gegebenes betrachten und nach den Wirkungen fragen, die in der Umgebung des Stromes in seinem Felde, sich vollziehen. Man könnte andererseits die Frage nach der Natur des Stromes selbst nach seiner Abhängigkeit von den in seinem Leiter wirkenden Kräften und von der Beschaffenheit des Leiters zum Gegenstand der Untersuchung machen.

Die Wirkungen in dem Felde des Stromes haben in der Maxwell-Hertz'schen Theorie ihre einfachste Darstellung gefunden. Von dem Vorgang der galvanischen Strömung selbst schien die alte Vorstellung Coulomb's noch immer ein besseres Bild zu geben. So entwickelte sich auf der einen Seite die Theorie des electromagnetischen Feldes, welche den Raum als ein Continuum betrachtet, auf der anderen Seite die Theorie der electrischen Strömung in Leitern, insbesondere in Electrolyten und Gasen, welche von der Annahme electrisch geladener Theilchen ausgeht, die durch weite Zwischenräume getrennt das Innere der Leiter erfüllen. Obwohl die Kluft zwischen der alten und der neuen Theorie durch Helmholtz nach verschiedenen Richtungen hin überbrückt worden war, neigte sich doch die Meinung dahin, dass die Vorstellung von selbständigen materiellen Theilchen, wie sie der Fluidumstheorie eigenthümlich war, mit der Maxwell'schen Auffassung unverträglich sei. Dass diese Meinung eine irrige war, dass erst aus der Verschmelzung der beiden Vorstellungen ein vollständiges und einheitliches Bild

der electromagnetischen Erscheinungen sich ergiebt hat zuerst in bewusster und konsequenter Durchführung H. A. Lorentz gezeigt. Zugleich aber hat die Vorstellung von der Existenz materieller electrischer Theilchen von Ionen oder Electronen, von experimenteller Seite her eine glänzende Bestätigung gefunden durch die Erscheinungen der Kathodenstrahlen und durch das directe Zeeman'sche Phänomen, das von Lorentz auf Grund seiner Theorie in so anschaulicher und einfacher Weise erklärt worden ist.

Die Vorstellungen der Jonentheorie haben zu einer Theorie der Entladung in hoch verdünnten Räumen geführt, welche der Erfahrung vollständig entspricht, sie haben auch auf die Erscheinungen der electrischen Leitung in Luft von atmosphärischem Druck eine weitgehende Anwendung gefunden. Sie sind ohne Zweifel auch für die noch fehlende allgemeine Theorie der Entladungen von grösster Bedeutung. Bei den Entladungserscheinungen in Gasen von mittlerem Druck handelt es sich aber nicht blos um eine Lücke in der Theorie, sondern auch um Lücken in der Reihe der experimentellen Thatsachen; der weitere Fortschritt wird also ebenso von experimenteller wie von theoretischer Seite zu fördern sein. Zu unserer Kenntniss von der Natur der Kathodenstrahlen hat das Studium ihrer Veränderungen im Magnetfeld wesentlich beigetragen. Eine zusammenhängende Untersuchung über die Wirkung des Magnetfeldes auf die Entladung bei beliebigem Druck des Gases dürfte daher auch für die Entwicklung der allgemeinen Theorie von Nutzen sein. In diesem Sinne enthalten die folgenden Mittheilungen eine Ergänzung der vorliegenden experimentellen Untersuchungen.

2. Wenn ein electrischer Strom durch eine mit einem verdünnten Gase gefüllte Geissler'sche Röhre hindurchgeht, so tritt an Stelle des Ohm'schen Gesetzes eine sehr viel compliciertere Beziehung zwischen der Stromstärke und der Spannungsdifferenz der Electroden. Es ist bis jetzt nicht möglich bei gegebener Spannungsdifferenz die Stromstärke aus der Natur des eingeschlossenen Gases, dem Grade seiner Verdünnung, aus der Form des Gefässes mit Hülfe allgemeiner Formeln zu berechnen; man ist vielmehr in jedem einzelnen Falle auf die empirische Ermittelung jenes Zusammenhanges angewiesen. Bei einer gegebenen Röhre wird man so für jeden Grad der Verdünnung eine Curve konstruieren können, durch welche die Spannungsdifferenz der Electroden als Function der Stromstärke gegeben wird. Mit Benützung einer in der Electro-

technik gebräuchlichen Bezeichnung kann man eine solche Curve eine „*Characteristik*" der Röhre nennen. [1]) Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die *Abhängigkeit der Characteristik von der Verdünnung* und auf die *Veränderungen* welche sie *im Magnetfelde* erleidet. Die Resultate gelten natürlich zunächst nur für die bestimmte, bei den Versuchen benützte Röhre; nach dem, was wir über Gasentladungen wissen, wird man ihnen aber eine etwas allgemeinere Bedeutung in qualitativer und zum Theil auch in quantitativer Hinsicht zuschreiben dürfen.

3. Die bei den Versuchen benützte Röhre hatte die Gestalt einer Kugel von 5,9 cm. Radius. Den verticalen Durchmesser der Kugel bezeichnen wir als ihre Axe, den Grosskreis, dessen Ebene zu der Axe senkrecht steht, als ihren Aequator. In einer Meridianebene der Kugel liegt eine feste, kreisförmige Electrode so, dass ihr Mittelpunkt in der Ebene des Aequators sich befindet. Die Ebene der zweiten Electrode geht ebenfalls durch die Axe, auch ihr Mittelpunkt liegt in der Ebene des Aequators; sie ist aber mit Hülfe eines Schliffstückes um die Axe drehbar. Bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen war die drehbare Electrode so gestellt, dass ihre Ebene mit der Ebene der festen einen Winkel von 90° bildete. Die Entfernung der Mittelpunkte der beiden kreisförmigen Electroden betrug dann etwa 6,5 cm. Die Röhre war mit Luft gefüllt.

4. Um den *Einfluss eines Magnetfeldes* auf den Verlauf der Characteristiken zu untersuchen, wurde ein cylindrischer Electromagnet so vor der Röhre aufgestellt, dass seine Axe mit dem Radius Vector zusammen fiel der von dem Mittelpunkt der Kugel zu dem Mittelpunkt der drehbaren Electrode ging. Die Abmessungen im Einzelnen ergeben sich aus der Fig. 1, welche im natürlichen Maassstab gezeichnet ist.

5. Es wurden zunächst die Characteristiken der Röhre bestimmt, ohne dass der Electromagnet erregt wurde. Wir werden sie im Folgenden als *neutrale* Characteristiken bezeichnen. Als Stromquellen dienten, nach dem Grade der Verdünnung, eine TÖPLER'sche Influenzmaschine mit 40 Plattenpaaren und ein Hochspannungsaccumulator von

[1]) W. KAUFMANN. Gött. Nachr. 1899. S. 243.

1008 Elementen. Zur Regulierung der Stromstärke diente ein Satz von Iodcadmium-Widerständen. Die Stromstärken wurden theils mit einer

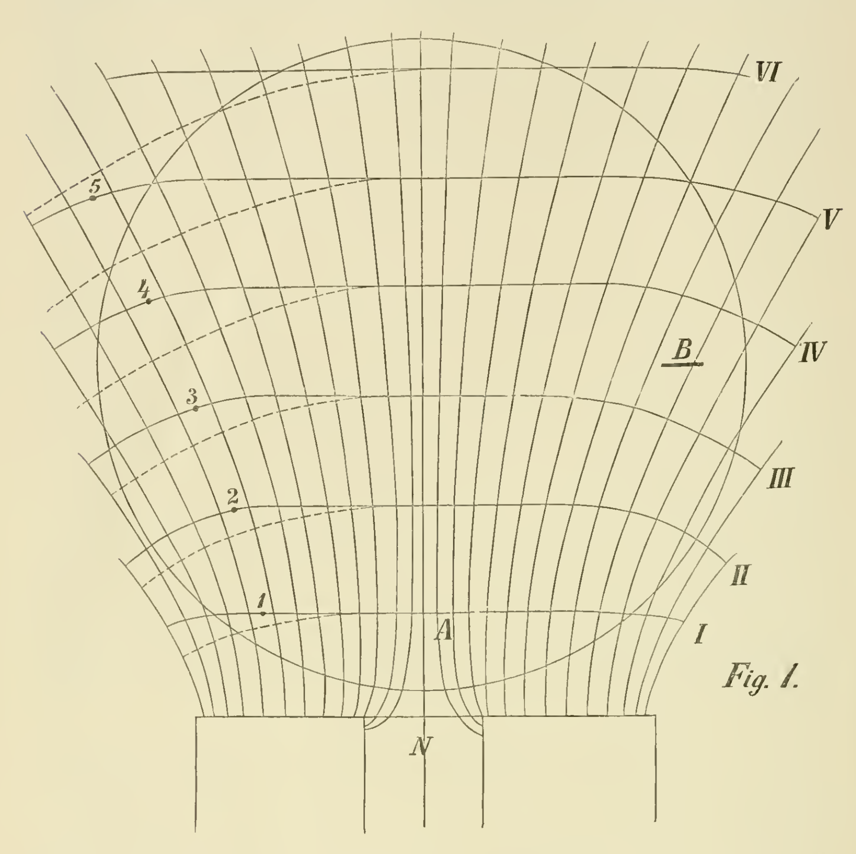


Fig. 1.

Tangentenbussole, theils mit einem Ampermeter gemessen, die Spannungsdifferenzen der Electroden mit einem BRAUN'schen Electrometer, dessen Reductionsfactor auf Volt 1,225 betrug. Zu den Druckmessungen wurde die von BESSEL-HAGEN angegebene Methode benützt. Die Resultate der Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.

$i \times 10^5$ Amper.	Spannungsdifferenz V der Electroden in Volt für den Druck in mm. Quecksilber.									
	14.6	10.2	5.0	2.53	1.26	0.54	0.38	0.21	0.085	0.033
5										955
10			922	575	400				597	1220
20			560	453	320	311	360	360	755	1680
40			433	385	317	359	404	434	947	
80			417		322	440	517	578	1330	
120	738	612	425	370	352	546	622	723		
160	740	618	440	368	392	660	700	875		
200	755	630	445	369	412	710	760			
600							1235			
700						1120				
1100					754					
1200			493	513						

6. Die Art und Weise, wie die *Aenderung der Charakteristik in einem Magnetfelde* untersucht wurde, möge an einem Beispiele erläutert werden.

Der Druck in der Kugel betrug 0,45 mm. Es wurde nun ein bestimmter Iodcadmium-Widerstand vorgeschaltet, und der Strom der Accumulatorenbatterie durch die Kugel geschlossen; dabei war die Electrode *A* der Fig. 1. Kathode. Es ergaben sich die zusammengehörenden Werthe von Stromstärke und Spannungsdifferenz:

$$i = 11{,}77 \times 10^{-5} \text{ Amper.}, \; e_0 = 330 \text{ Volt.}$$

Nun wurde, während der Widerstand im aeusseren Kreise derselbe blieb, der Electromagnet erregt, und zwar so, dass sein Nordpol stets der Kugel zugewandt blieb. Es wurden dabei vier verschiedene Stromstärken, zuerst in aufsteigender, dann in absteigender Ordnung verwandt, und jedesmal die zugehörigen Einstellungen des Voltmeters abgelesen. So ergaben sich die folgenden zusammengehörenden Werthe der Stärke I des magnetisierenden Stromes und der Spannungsdifferenz e der Electroden:

I. (Amp.)	0.5	1.74	3.83	5.38	3.90	1.77	0.5
e. (Volt.)	350	356	368	416	374	361	350

Wurde der magnetisierende Strom unterbrochen, so stellte sich die Stromstärke wieder auf 11.78×10^{-5} Amper, die Spannungsdifferenz, e_0 der Electroden auf 328 Volt.

Dieselben Beobachtungen wurden nun mit anderen vorgeschalteten Iodcadmium-Widerständen wiederholt.

Eine zweite Beobachtungsreihe wurde angestellt, bei welcher die Electrode *A* als Anode diente.

Bei einer dritten Beobachtungsreihe wurde die Electrode *A* wieder zur Kathode gemacht.

Nach dem Abschluss der Beobachtungen wurde der Druck in der Kugel von neuem bestimmt; er war auf 0.38 mm. gesunken. Im Mittel kann also für die vorliegenden Beobachtungen der Druck gleich 0.41 mm. gesetzt werden. Bei höheren Drucken war eine solche Veränderung der Gasdichte durch den Strom selbst nicht beobachtet worden.

Die Characteristiken der Kugel für die verschiedenen Magnetfelder können mit Hülfe einer einfachen Construction gefunden werden. Bezeichnen wir die Klemmenspannung der Accumulatorenbatterie durch ε, die Spannungsdifferenz der Electroden durch e, den äusseren Widerstand durch w, die Stromstärke durch i, so ist:

$$\varepsilon - wi = e.$$

Wir benützen nun die i als Abscissen, die e als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems. Wenn ε und w konstant bleiben, so liegen alle zusammengehörenden Werthe von e und i auf einer Geraden, welche durch den Punct ε der e-Axe hindurch geht. Ein weiterer Punkt dieser Geraden ist aber dadurch gegeben, dass bei nicht erregtem Felde zwei zusammengehörende Werthe von i und e bestimmt worden sind, z. B. $i = 11.77 \times 10^{-5}$ Amper, $e_0 = 329$ Volt. Verbinden wir also den Punkt ε der Spannungsaxe mit dem durch die Werthe i und e_0 gegebenen Punkt, so liegen alle Punkte, welche bei gleichem w zusammengehörende Werthe von i und e darstellen, auf der Verbindungslinie. Wir erhalten somit Punkte der Charakteristiken für die verschiedenen Magnetfelder wenn wir auf jener Verbindungslinie die Punkte suchen deren Abstände von der Axe i gleich den beobachteten Spannungsdifferenzen e sind.

Die Resultate der Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; dabei sind die Spannungsdifferenzen, welche den verschiedenen Magnetfeldern entsprechen, auf gleiche Stärken des Entladungsstromes i reduciert.

Tabelle II.

Electrode A Anode. Druck 0,41 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stroms in Amper.				
	0	0,5	1,7	3,8	5,3
20	393	393	405	475	500
40	438	438	460	500	510
80	530	530	547	567	620
120	632	632	632	624	670
160	704	704	698	678	700
200	753	753	738	713	720
600	1180	1130	1093	933	912

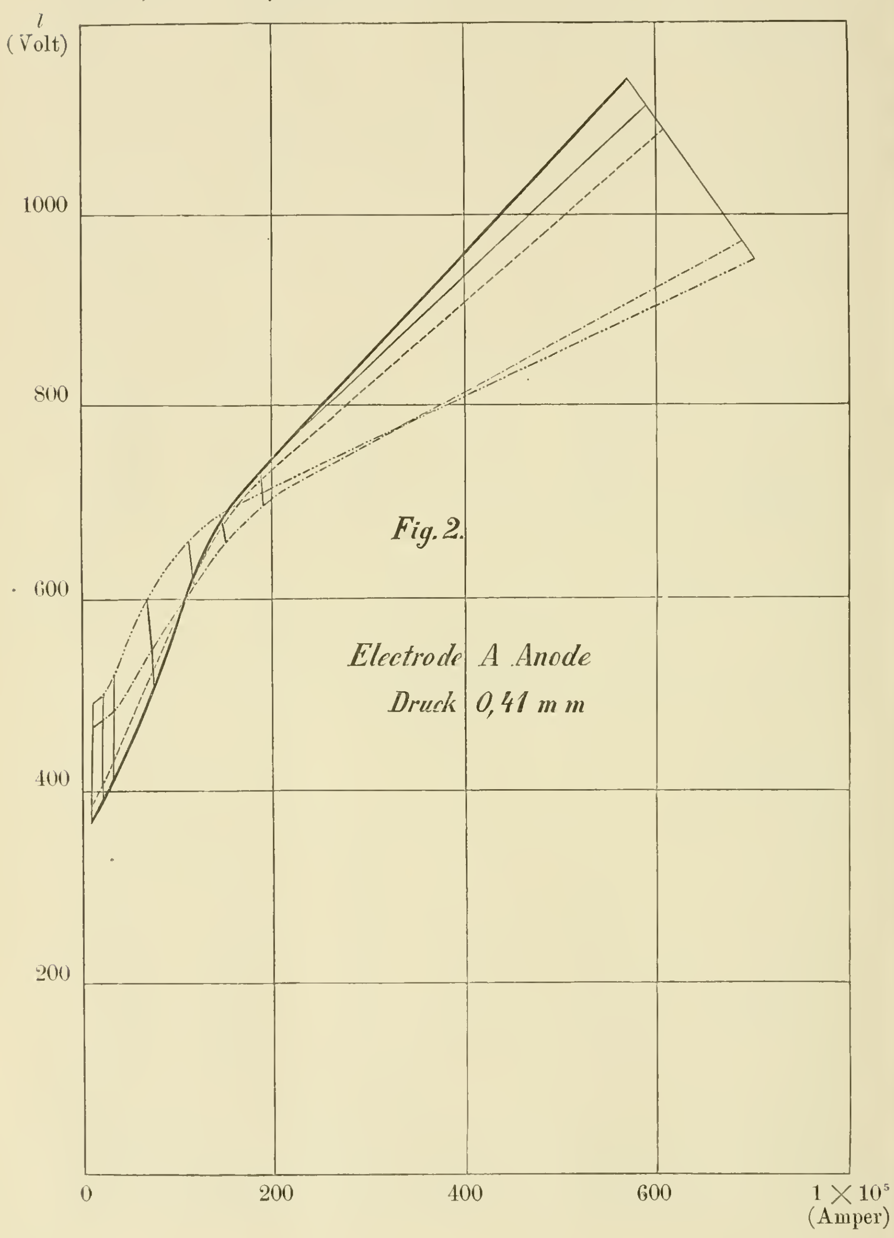
Tabelle III.

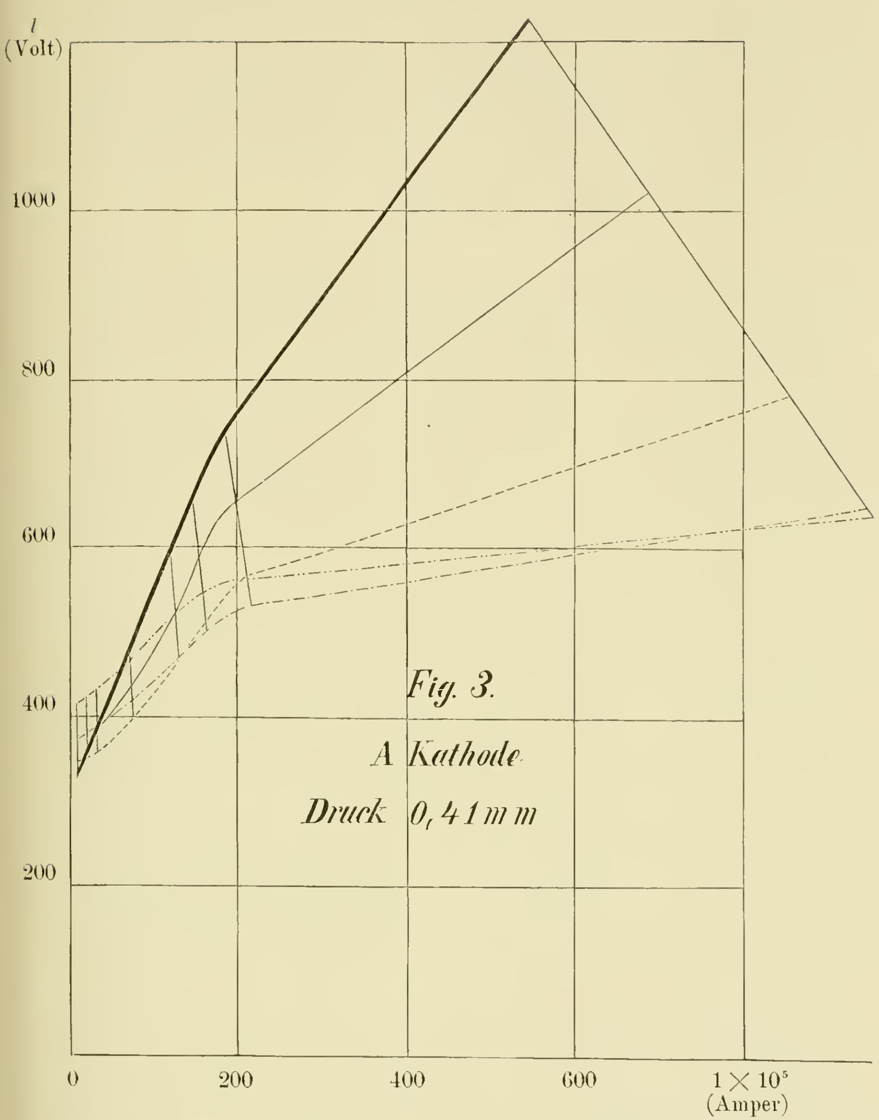
Electrode A Kathode. Druck 0,41 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stroms in Amper.				
	0	0,5	1,7	3,8	5,3
20	356	356	352	380	420
40	392	382	362	392	435
80	490	447	400	423	468
120	587	505	455	460	512
160	687	600	502	498	547
200	753	658	559	527	561
600	1288	960	700	597	607

Eine graphische Darstellung der Beobachtungen ist in den Figuren 2 und 3 gegeben. Dabei sind die Curven, welche dem nicht erregten Felde, der neutralen Characteristik entsprechen, stark ausgezogen. Die

schwach ausgezogenen Curven gehören zu der Stromstärke 0,5 Amper, Zu $I = 1,7$ Amper gehört die Curve — —, zu $I = 3,8$ die Curve — · —, zu $I = 5,3$ die Curve — · · —.





Die Einwirkung des Magnetfeldes auf die Characteristische Curve kann man, wie der Anblick der Figuren lehrt, dadurch beschreiben dass man sagt:

Die ohne Magnetfeld auftretende Curve e_0 *wird durch ein Magnetfeld im Sinne des Uhrzeigers gedreht. Die Drehung nimmt zu mit der Stärke des Feldes, und gleichzeitig rückt der Drehungspunkt, der Punkt in dem*

die Wirkung des Magnetfeldes verschwindet, auf der Curve e_0 im Sinne wachsender Stärken des Entladungsstromes fort.

Der Vergleich der Curven der Figuren 2 und 3 zeigt dass die Drehung der Characteristik sehr viel stärker ist wenn *A* zur Kathode gemacht wird. Zugleich liegen in diesem Falle die Drehpunkte der Curven dem Anfangspunkte der Axe *i* sehr viel näher.

7. Die im Vorhergehenden mitgetheilten Beobachtungen legen die folgenden Schlüsse nahe. *Der Einfluss des Magnetfeldes setzt sich aus zwei Theilen zusammen* von denen der eine auf den anodischen, der andere auf den kathodischen Theil der Entladung zu beziehen ist. *Die Wirkung auf die positive Entladung* bedingt eine Erhöhung des Entladungspotentiales, *die auf die negative Entladung* eine Verminderung. Beide Wirkungen hängen von der Stärke des Entladungsstromes in verschiedener Weise ab, so dass bei schwachen Strömen die erhöhende Wirkung auf die positive Entladung, bei starken Strömen die erniedrigende Wirkung auf die negative Entladung überwiegt.

Es giebt daher stets eine bestimmte Stärke des Entladungsstromes bei der das Magnetfeld keinen Einfluss auf das Entladungspotential hat. Die hierzu erforderliche Stromstärke wächst mit der Feldintensität.

Die Wirkung des Magnetfeldes auf die positive Entladung besteht in einer Verlängerung der Strombahn, unter Umständen auch in einer Verkleinerung ihres Querschnittes. Beide Umstände bedingen eine Vergrösserung der Spannungsdifferenz.

Die Wirkung des Magnetfeldes auf die negative Entladung besteht in einer Contraction des Kathodendunkelraumes und des Glimmlichtes, welche bei stärkeren Feldern sehr bedeutend ist. Damit muss eine Verkleinerung des Kathodengefälles Hand in Hand gehen.

8. Die im Vorhergehenden gewonnenen Sätze werden durch *Beobachtungen bei anderen Graden der Verdünnung* bestätigt und ergänzt.

Bei höheren Drucken hatte das Magnetfeld nur einen kleinen Einfluss auf das Entladungspotential. Bei dem Drucke von 14,6 mm. wurde das Potential um 6 Volt vergrössert wenn die Stärke des magnetisierenden Stromes 1,7 Amper betrug. Bei einem Drucke von 10,2 mm. hatte derselbe magnetisierende Strom eine Erhöhung des Potentiales um 16 Volt zur Folge.

Aus einer Reihe von Beobachtungen, die sich auf kleinere Dichten

der eingeschlossenen Luft bezogen, mögen diejenigen hervorgehoben werden, welche sich auf die Drucke von 5 mm., 1,26 mm., 0,08 mm. beziehen. Die Resultate sind, auf gleiche Stärken der Entladungsströme bezogen, in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle IV.

Electrode *A* Anode. Druck 5,0 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stroms.			
	0	1,8	2,7	3,8
20	560	637	670	725
40	433	530	581	635
80	417	467	490	545
120	425	465	478	508
160	440	525	526	563
200	445	526	528	563
1200	493	550	572	570

Tabelle V.

Electrode *A* Kathode. Druck 5,0 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stroms.			
	0	1,8	2,7	3,8
20	560	748	791	829
40	433	624	683	745
80	417	604	643	703
120	425	563	600	647
160	440	518	555	595
200	445	520	556	597
1200	493	530	587	628

Tabelle VI.

Electrode *A* Anode. Druck 1,26 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stroms.			
	0	1,8	2,8	3,8
20	320	358	368	377
40	317	365	374	408
80	322	370	400	444
120	352	410	465	487
160	392	431	505	542
200	424	490	546	596
1000	700	700	736	739

Tabelle VII.

Electrode *A* Kathode. Druck 1,26 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stromes.			
	0	1,8	2,8	3,8
20	320	378	422	482
40	317	378	426	490
80	322	378	465	520
120	352	416	477	518
160	392	466	496	551
200	424	478	512	558
1000	700	600	600	628

Tabelle VIII.

Electrode *A* Anode. Druck 0,08 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stromes.				
	0	0,5	1,7	3,8	5,3
10	597	577	557	615	661
20	755	699	639	689	748
40	947	882	816	795	842
80	1330	1250	1077	947	990

Tabelle IX.

Electrode *A* Kathode. Druck 0,08 mm.

$i \times 10^5$ Amper.	Stärke des magnetisierenden Stroms.				
	0	0,5	1,7	3,8	5,3
10	597	478	465	540	600
20	755	588	568	613	659
40	947	730	686	690	720
80	1330	955	890	792	825

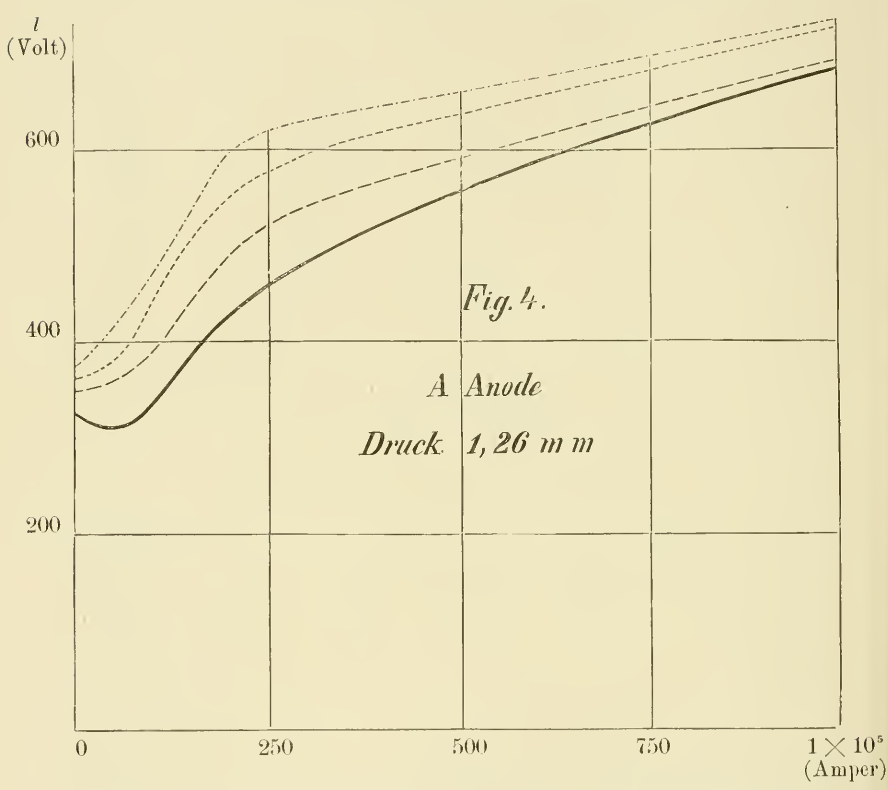
Die Zahlen der Tabellen VI—IX sind in den Figuren 4—7 graphisch dargestellt. Curven und Stärken des magnetisierenden Stroms sind einander in folgender Weise zugeordnet.

Stromstärke: 0 , 0,5 , 1,8 , 2,8 , 3,8 , 5,3
Curve : — , , — — —, ······· , —·—·, —··—··

9. Die Beobachtungen geben Veranlassung zu den folgenden Bemerkungen.

Bei höheren Drucken zieht sich das negative Glimmlicht auf eine dünne Schichte zusammen, welche die Kathode nur theilweise bedeckt.

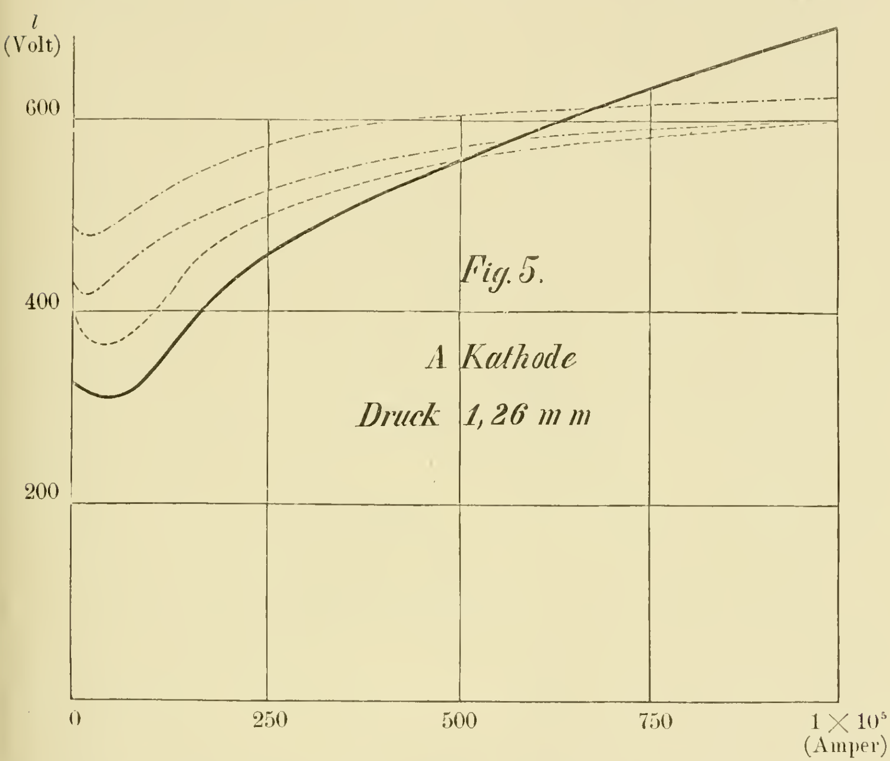
Man wird also vermuthen, dass in diesem Falle wesentlich nur die Wirkung zur Geltung komme, welche von dem Magnetfeld auf den positiven Theil der Entladung ausgeübt wird. In der That ergiebt sich bei dem Drucke von 5 mm., und denn bei einem Drucke von 2,5 mm., *nur eine Vergrösserung der Entladungsspannung* durch den Magnet. Dasselbe ist auch noch bei einem Druck von 1.26 mm. der Fall, solange *A* Anode ist. Wird aber in diesem letzteren Falle *A* zur



Kathode gemacht, und dadurch die Wirkung des Feldes auf dem kathodischen Theil der Entladung verstärkt, so tritt bei etwa 500×10^{-5} Amper Entladestrom eine *Verringerung der Spannungsdifferenz* durch das Magnetfeld ein. Innerhalb der Grenzen der Beobachtung verlaufen aber die magnetisch gestörten Characteristiken immer noch so, dass sie bei grösserer Feldstärke nach oben rücken. Daraus folgt aber weiter mit Nothwendigkeit, dass innerhalb der Grenzen unserer Beobachtung eine Feldstärke existiren muss, bei welcher *die magnetische Störung der*

Curve e_0, der neutralen Characteristik, ein *Maximum* ist. Der Anblick der Figur zeigt, dass diese Feldstärke in der Nähe derjenigen liegen muss, welche durch die Ströme von 1,8 und 2,8 Amper erzeugt werden.

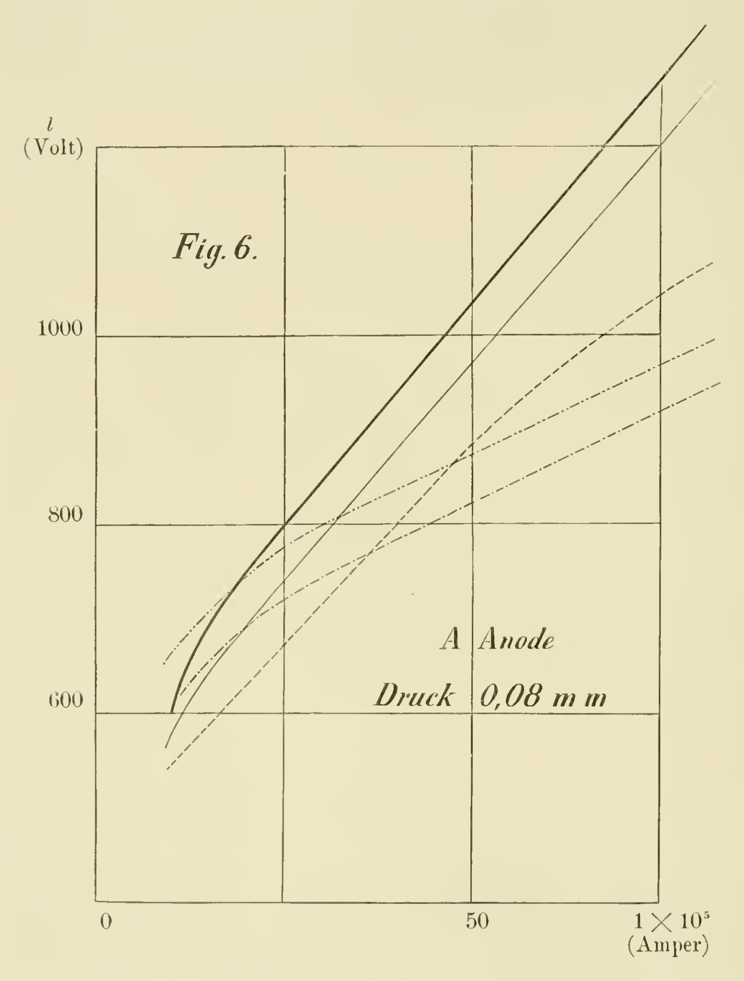
Bei der Betrachtung der Figuren 4 und 5 fällt nun aber ein Umstand auf, der mit unserer Auffassung in einem gewissen Widerspruch zu stehen scheint. Die Vergrösserung der Entladespannung durch den Magnet ist erheblich stärker, wenn *A* Kathode ist als wenn *A* zur Anode gemacht wird. Dasselbe Verhältniss ergab sich bei allen Beobachtungen,



die bis Drucken grösser als 0,41 mm. angestellt worden waren. Erst von diesem Druck an kehrt sich die Sache um; von da an war allgemein die anfängliche Vergrösserung der Entladespannung kleiner, wenn *A* Kathode, als wenn *A* Anode war.

Das zuerst erwähnte Verhältniss, welches in den Fig. 4 und 5 sehr deutlich ausgeprägt ist, weist auf eine *Asymmetrie der Wirkungen* hin, die sich auch in der Entwicklung der Lichterscheinung zeigt. Bei einem Druck von 5 mm. war die Lichterscheinung im allgemeinen auf zwei

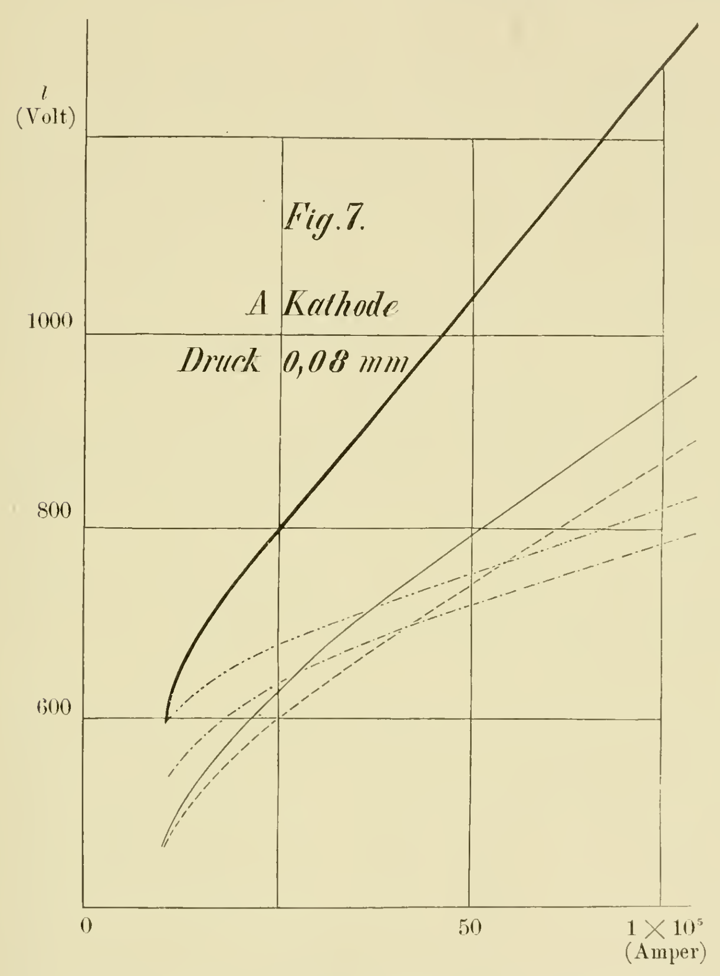
dünne Lichthäutchen beschränkt, welche einen Theil der Electrodenoberflächen bedeckten; der Zwischenraum zwischen den Electroden war dunkel. Nur wenn die Electrode *A* Kathode war, traten bei schwächeren Strömen, bis zu 30×10^{-5} Amper, im Magnetfelde Büschel auf, welche



stark nach unten gebogen die Electroden verbanden. Bei kleinerem Druck traten unter denselben Bedingungen Büschel auch dann auf, wenn die Electrode *A* Anode war; die Büschel waren nach oben gebogen, aber die Abweichung von der geradlinigen Bahn war geringer als in dem vorhergehenden Falle. Es wäre hiernach möglich, dass die

erwähnten Unterschiede in der Entladespannung in einer verschiedenen Länge der Strombahn ihren Grund hätten.

Die *Durchkreuzung der Characteristiken* welche zuerst bei dem Druck von 1,26 mm. beobachtet wurde, und zwar nur, wenn *A* Kathode war,



trat bei den folgenden Verdünnungen unter allen Umständen ein. Die Figuren 2 und 3, welche dem Druck von 0,41 mm. entsprechen, bieten hiefür ein Beispiel. Da aber die Kreuzungspunkte mit abnehmendem Druck nach der Seite der kleineren Stromstärken sich verschieben, so entziehen sie sich bei sehr kleinen Drucken wiederum der Beobachtung.

Bei dem Druck von 0,08 mm. treten innerhalb der Beobachtungsgrenzen nur noch zwei Kreuzungspunkte auf wenn *A* Anode, nur noch einer, wenn *A* Kathode war, und zwar entsprechen diese Punkte den stärksten Magnetfeldern. Bei noch kleineren Drucken wurden der Kreuzungspunkte nicht mehr beobachtet.

10. *Das gesammte Verhalten kann auf Grund der besprochenen Beobachtungen in folgender Weise charakterisiert werden.*

Die Characteristik, welche ohne Magnetfeld erhalten wird, werde mit e_0 bezeichnet. Wenn man von kleinen Stromstärken zu immer grösseren fortschreitet, so nehmen die Ordinaten der Charakteristik e_0 erst ab, dann zu. Die Characteristik e_0 nennen wir die *neutrale*. Die Stärke des Entladungsstromes bezeichnen wir durch i, die des magnetisierenden durch I.

Die im Magnetfeld erhaltenen Characteristiken e haben *für schwache Entladungsströme i grössere, für stärkere Entladungsströme kleinere Ordinaten als* e_0. Bei *kleinen Stromstärken i liegen die Curven e um so höher, bei grossen um so tiefer, je grösser die Feldintensität.*

Bei gewissen mittleren Stromstärken durchkreuzen die Characteristiken e im Magnetfeld die neutrale Charakteristik e_0. In den Durchkreuzungspunkten, den *neutralen Punkten*, ist der Einfluss des Magnetfeldes Null.

Bei konstantem Druck verschieben sich die neutralen Punkte mit zunehmender Feldstärke im Sinne der wachsenden i.

Bei abnehmendem Druck verschieben sich die neutralen Punkte im Sinne der abnehmenden i.

Aus der Verschiebung der neutralen Punkte bei konstantem Druck folgt mit Nothwendigkeit, das auch die Characteristiken e, welche verschiedenen Feldintensitäten entsprechen, sich wechselseitig in mannigfacher Weise durchkreuzen müssen. Da die neutralen Punkte der Characteristiken e mit wachsender Feldintensität nach der Seite der wachsenden i, nach oben rücken, so müssen die Durchkreuzungspunkte der e immer unter der neutralen Curve e_0 liegen; d. h. die Durchkreuzungspunkte der e liegen alle in dem Gebiete der erniedrigten neutralen Spannung e_0. In dem Punkte, in dem zwei Curven e_i und e_k, entsprechend den Feldintensitäten $\mathfrak{H}_i$ und $\mathfrak{H}_k$, sich durchkreuzen, erniedrigen die Feldwirkungen das neutrale Potential e_0 um denselben Betrag. Für eine zwischen $\mathfrak{H}_i$ und $\mathfrak{H}_k$ liegende Feldintensität muss dann die Erniedrigung ein Maximum sein.

Alle diese Schlüsse werden durch die Beobachtungen in vollen Umfange bestätigt. Auch von Paalzow und Neesen [1]) sind die erwähnten Maxima der Wirkung beobachtet worden.

11. Der *Character der Entladungen* wurde mit einem *rotierenden Spiegel* und durch Einschaltung eines sehr empfindlichen, lautsprechenden *Telephones* von Siemens untersucht.

Die positive Entladung erzeugte im *rotierenden Spiegel* unter allen Umständen einen röthlichen Ring von vollkommen gleichmässiger Helligkeit. Nur in den bei den Drucken von 5 mm. und 2,5 mm. erwähnten Fällen, wo bei kleinen Stromstärken *i* im Magnetfelde büschelförmige Entladungen auftraten, änderte sich das Bild. Zu dem röthlichen Ringe traten noch scharf getrennte Funken; ihre Zahl konnte leicht bestimmt werden, indem man gleichzeitig mit dem Bilde der Entladung das Bild einer singenden Flamme in den rotierenden Spiegel beobachtete; sie betrug 100—300 in der Secunde.

Auch der blaue Ring, der durch das Kathoden-Glimmlicht im rotierenden Spiegel erzeugt wurde, zeigte in der Regel eine vollkommen gleichmässige Helligkeit. Nur wenn bei höheren Drucken das bekannte Flackern des Glimmlichtes eintrat, zeigten sich auf dem gleichmässigen Grunde des Lichtringes, mehr oder weniger regelmässig vertheilt, hellere Punkte. Ihre Anzahl in der Secunde schwankte von 50 bis über 2000. Es ergab sich aber dabei noch eine eigenthümliche Beobachtung. Das Glimmlicht blieb nicht auf der Fläche der Kathode beschränkt sondern ging beinahe immer auch auf die andere Fläche hinüber. Man konnte nun in dem rotierenden Spiegel entweder die der Anode zugewandte Vorderseite, oder die davon abgewandte Rückseite der Kathode beobachten. Im letzteren Falle erwies sich das Glimmlicht unter allen Umständen als stetig; hellere Punkte im Lichtkreise traten nur auf der Vorderfläche der Electrode auf.

Die Untersuchung mit dem *Telephon* zeigte, dass die Entladungsströme doch nur in verhältnissmässig wenig Fällen wirklich stetig waren. Bei höheren Drucken schwieg das Telephon nie still, sondern erzeugte je nach der Art des Entladungsstromes ein ziemlich lautes Brausen, oder ein leises, gleichmässiges Summen. Erst bei einem Druck von 0,41 mm. schwieg das Telephon in der Regel bei mittleren Stromstärken;

---

[1]) Wied. Ann. Bd. 63. p. 209.

doch stellte sich auch da zuweilen ein leises Summen ein. Bei dem Druck von 0,21 mm. waren die Entladungen meist stetig; nur in wenigen Fällen wurde ein leises Summen des Telephons gehört. Auch bei den Drucken von 0,08 und 0,03 mm. hatten die Entladungen im Wesentlichen den Charakter der Stetigkeit.

12. Ueber die *Beschaffenheit des Magnetfeldes* giebt Fig. 1 Auskunft. Die ausgezogenen Linien, welche die Kraftlinien durchschneiden sind Linien gleicher Feldstärke. Die Werthe der Feldstärken, deren Messung ich Herrn Dr. STARK verdanke sind für die hauptsächlich verwandten magnetisierenden Ströme in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle X.

Intensitäts Curve.	Stärke des magnetisierenden Stromes *I*. Amper.			
	0,5	1,7	3,8	5,3
I	15	139	322	455
II	33	105	233	333
III	22	72	161	227
IV	15	50	111	155
V	11	33	78	111
VI	8	25	61	83

Die Beobachtungen wurden dadurch geprüft dass die Werthe der Feldintensitäten für die mit den Zahlen 1—5 bezeichneten Punkte der Intensitätscurven mit Hülfe der bekannten Eigenschaft der Potentialflächen aus den in der Axe gefundenen Werthen abgeleitet wurden. Es ergab sich so die folgende Zusammenstellung berechneter und beobachteter Feldintensitäten $\mathfrak{H}$ für einen magnetisierenden Strom von 5,3 Amper.

	1	2	3	4	5
$\mathfrak{H}$ berechnet	477	336	231	138	113
$\mathfrak{H}$ beobachtet	455	333	227	155	111

Geht man längs der betrachteten Kraftsröhren fort, so ergiebt sich aus dem Verhältniss der Querschnitte:

$$\mathfrak{H}_1 \mid \mathfrak{H}_5 = 3{,}9,$$

dagegen aus den Beobachtungen:

$$\mathfrak{H}_1 \mid \mathfrak{H}_5 = 4{,}1.$$

Die Uebereinstimmung ist eine für die Zwecke der vorliegenden Arbeit genügende.

An der Electrode *A* laufen die Kraftlinien mit der Fläche der Electrode parallel. Die Feldintensität in der Mitte der Electrode hat für die verschiedenen magnetisierenden Ströme *I* die folgenden Werthe:

I Amper	0,5	1,7	3,8	5,3
Feldstärke	47	114	335	473

Für den Mittelpunkt der Electrode *B* ergiebt sich die folgende Zusammenstellung:

I Amper	0,5	1,7	3,8	5,3
Ganze Feldstärke	19	62	138	194
Componente parallel zur Electrodenfläche	9,5	31	69	97
Componente senkrecht zur Electrodenfläche	16,5	54	119	168

INDICES DE RÉFRACTION DE SOLUTIONS DE CHLORURE DE CALCIUM

PAR

G. J. W. BREMER.

§ 1. Le but de cette recherche est de contribuer à la détermination du rapport entre la réfraction de la lumière par les solutions salines et la concentration des solutions.

M. B. Walter [1]) conclut des observations de plusieurs savants et de quelques-unes faites par lui-même, que l'indice de réfraction augmente proportionnellement à la concentration, exprimée par le poids du sel anhydre p, dissous dans 100 grammes de la solution. Soit n l'indice de réfraction de la solution saline, n_0 celle de l'eau pour les mêmes rayons de lumière, on trouve que $\frac{n - n_0}{p}$ est constant.

Les observations citées en preuve se rapportent à des rayons déterminés pour chaque sel.

Il me semblait à désirer que les observations fussent étendues à des rayons de différentes longueurs d'onde, afin de contrôler la relation trouvée par M. Walter pour différents rayons, mais surtout dans le but de déterminer le *pouvoir réfringent* de solutions à différente concentration et pour différents rayons lumineux.

Le pouvoir réfringent fût calculé par la formule $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ = constant, déduite de la théorie électromagnétique de la lumière par

[1]) Walter. Ueber die Brechungsexponenten von Salzlösungen. Wied. Ann. 38. p. 107.

H. A. Lorentz [1]), dans la quelle n = indice de réfraction et d la densité de la substance.

§ 2. Pour la mesure des indices de réfraction je me suis servi d'un spectromètre de Schmidt und Haensch de Berlin.

Le cercle est divisé en demi-degrés. Aux deux bouts d'un diamètre se trouvent des verniers, qui permettent de mesurer les minutes.

L'indice de réfraction fut calculée par la déviation minima.

Les liquides sont enfermés dans un prisme de verre creux, fermé par des glaces parallèles.

Pour s'assurer du parallélisme des glaces, on fit réflecter la lumière par les parois du prisme et on l'observa par une lunette. Puis on versa du mercure dans le prisme, et on vit que l'image ne fut pas déplacée. De plus on constata que les rayons transmis par le prisme vide ne furent pas déviés. En mesurant l'angle réfringent du prisme, il fut constaté qu'il demeurait constant, quand on fit varier l'angle d'incidence des rayons en tournant la plate-forme centrale sur laquelle le prisme est fixé.

Les indices de réfraction furent déterminées pour les trois raies du spectre d'hydrogène $H\alpha$, $H\beta$ et $H\gamma$, et pour la raie jaune de sodium. Par-dessus j'ai calculé, par la formule de Cauchy $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$, l'indice de réfraction a pour une longueur d'onde infinie en employant la méthode des moindres carrés.

§ 3. *La réfraction dans l'eau.* D'abord j'ai déterminé l'indice de réfraction de l'eau.

L'angle réfringent du prisme fut trouvé $A = 51° 45'$.

La température de l'eau était 16°.

Les déviations D furent:

pour la raie rouge d'hydrogène $H\alpha$ 19° 15′ 30″
la raie de sodium D 19° 24′ 30″
la raie verte d'hydrogène $H\beta$ 19° 39′
la raie bleue d'hydrogène $H\gamma$ 19° 45′ 30″

[1]) H. A. Lorentz. Wied. Ann. 9. p. 641. La même formule fut donnée par L. Lorenz. Wied. Ann. 11 p. 70 en adoptant l'action de forces particulières entre les particules de l'ether et celles de la matière.

Par la formule $n = \frac{\sin \frac{A+D}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$ on trouve:

H_α n =	1,3308
D	1,3332
H_β	1,3371
H_γ	1,3389

Les longueurs d'onde, qui correspondent à ces raies, sont:

$$\lambda_{H\alpha} = 0{,}0006562 \text{ mM.}$$
$$\lambda_D = 0{,}0005892 \quad ,,$$
$$\lambda_{H\beta} = 0{,}0004861 \quad ,,$$
$$\lambda_{H\gamma} = 0{,}0004340 \quad ,,$$

Par ces valeurs on trouve pour les constantes b et a de la formule $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$, $b = 0{,}26984 \times 10^{-8}$ et $a = 1{,}32505$.

Quand on calcule les indices de réfraction en employant ces constantes, on obtient une concordance satisfaisante entre les valeurs calculées et celles qui résultent de l'observation:

	calculé	observé	différence.
$n_{H\alpha}$	1,3313	1,3308	+ 0,0005
n_D	1,3328	1,3332	— 0,0004
$n_{H\beta}$	1,3363	1,3371	— 0,0006
$n_{H\gamma}$	1,3394	1,3389	+ 0,0005

Le pouvoir réfringent $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d}$ est donc:

$\lambda = \infty$	H_α	D	H_β	H_γ
0,20143	0,20466	0,20603	0,20819	0,20921

Il est évident que l'expression $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d}$ augmente, si n accroît et par conséquent si la longueur d'onde diminue.

§ 4. *Les solutions de chlorure de calcium.* Le sel anhydre, aussi bien que les solutions privées d'air par ébullition, est pesé dans des flacons. Toutes les pesées sont reduites au vide. Pour ce but il fallut mesurer la densité du sel, ce que j'ai effectué par un voluménomètre, et celle des solutions, pour laquelle me servait le procédé du flacon. La densité du sel anhydre fut trouvée 1,6951 [1]).

Le sel cristallisé pur fut assez prudemment déshydraté de sorte que le résidu était exempt de réaction alcaline. En titrant une solution du sel anhydre avec une solution de nitrate d'argent la quantité de chlore fut trouvée 63,67 %, tandisque théoriquement elle doit être 63,96 %.

En outre l'absence du fer, du magnésium et des métaux alcalins fut prouvée par les réactions connues.

§ 5. *Solution I.* Le poids de $Ca\,Cl_2$ dissons dans 100 grammes d'eau était 24,4656 grammes, ou dans 100 grammes de la solution 19,6565 grammes. Ce dernier nombre, la quantité centésimale du sel, est représenté par p.

La température de la solution était 13°.

L'angle réfringent $A = 51°\ 42'\ 35''$.

La déviation des rayons D:

$$\begin{array}{rl} H_\alpha & 22°\ 22'\ 30'' \\ D & 22°\ 29'\ 30'' \\ H_\beta & 22°\ 49' \\ H_\gamma & 23°\ \ 3' \end{array}$$

Par conséquent les indices de réfraction:

$$\begin{array}{rl} n_{H\alpha} = & 1,38137 \\ n_D & 1,38323 \\ n_{H\beta} & 1,38842 \\ n_{H\gamma} & 1,39223. \end{array}$$

Les constantes de la formule de Cauchy se trouvent alors: $b = 0,36749 \times 10^{-8}$, $a = 1,37277$.

[1]) Bremer. Solutions salines. Recueil des trav. chim. des Pays-Bas VIII p. 268.

Les indices de réfraction calculées sont donc:

	Calculé	observé	différence
$n_{H\alpha}$	1,38130	1,38137	— 0,00007
n_D	1,38335	1,38323	+ 0,00012
$n_{H\beta}$	1,38832	1,38842	— 0,00010
$n_{H\gamma}$	1,39228	1,39223	+ 0,00005

La densité de la solution à 0° était: $d_0 = 1,17824$
à 13° $d = 1,17210$

Le pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ se calcule donc à:

$\lambda = \infty$	$H\alpha$	HD	$H\beta$	$H\gamma$
0,19427	0,19826	0,19912	0,20151	0,20327

Les différences des indices de réfraction pour les mêmes rayons de la solution 1 et de l'eau évaluées en quatre décimales sont:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\beta$
$n - n_0$	0,0477	0,0506	0,0500	0,0513	0,0533

Les différences causées par un gramme du sel anhydre dans 100 grammes de solution:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\gamma$	$H\gamma$
$\frac{n - n_0}{p}$	0,002428	0,002574	0,002544	0,002609	0,002712.

§ 6. *Solution II.* Dans 100 grammes d'eau il était dissous 15,0594 grammes de $Ca\,Cl_2$, d'où $p = 13,0884$ grammes dans 100 grammes de la solution.

La température = 16°.

L'angle réfringent $A = 51°,43'$.

La déviation des rayons D:

$H\alpha$	21° 17′ 50″
D	21° 26′ 20″
$H\beta$	21° 43′ 50″
$H\gamma$	21° 57′ 30″

Par cela les indices de réfraction:

$$\begin{array}{ll} n_{H\alpha} = & 1,36405 \\ n_D & 1,36631 \\ n_{H\beta} & 1,37100 \\ n_{H\gamma} & 1.37474. \end{array}$$

Les constantes de $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$

$$b = 0,35198 \times 10^{-8}, \quad a = 1,35605.$$

Par suite:

	calculé	observé	différence
$n_{H\alpha}$	1,36422	1,36405	+ 0,00017
n_D	1,36619	1,36631	— 0.00012
$n_{H\beta}$	1,37095	1,37100	— 0,00005
$n_{H\gamma}$	1,37474	1,37474	0.

La densité à 0° $d_0 = 1,11865$
à 16_0 $d = 1,11139$

Le pouvoir réfringent $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}$:

$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
0,19660	0,20058	0,20170	0,20441	0,20585

Les différences des indices de réfraction avec celles de l'eau pour la même longueur d'onde:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$n - n_0$	0,0310	0,0332	0,0331	0,0339	0,0358.

Les différences causées par un gramme de substance dans 100 gramme de solution:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$\frac{n - n_0}{p}$	0,002368	0,002537	0,002529	0,002590	0,002735

§ 7. *Solution III.* Il était dissous dans 100 grammes d'eau 13,4291 *g.* de $CaCl_2$, donc $p = 11,7576$ *g* dans 100 grammes de la solution.

La température de la solution était 20°.

L'angle réfringent.	A	$= 51°\ 42'\ 11''$
La déviation D:	$H\alpha$	$21°\ 3'\ 52''$
	D	$21°\ 10'\ 45''$
	$H\beta$	$21°\ 26'\ 7.''5$
	$H\gamma$	$21°\ 38'\ 15''$

d'où les indices de réfraction:

$$n_{H\alpha} = 1{,}36040$$
$$n_D = 1{,}36225$$
$$n_{H\beta} = 1{,}36637$$
$$n_{H\gamma} = 1{,}36962.$$

Les constantes de $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$

$$b = 0{,}30819 \times 10^{-8} \text{ et } a = 1{,}35330.$$

Par cela:

	calculé	observé	différence
$n_{H\alpha}$	1,36046	1,36040	+ 0,00006
n_D	1,36218	1,36225	— 0,00007
$n_{H\beta}$	1,36634	1,36637	— 0,00003
$n_{H\gamma}$	1,36966	1,36960	+ 0,00004.

La densité à 0 ° $d_0 = 1{,}10612$
à 20° $d = 1{,}09727$.

Le pouvoir réfringent $\frac{(n^2+2)d}{n^2-1}$:

$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
0,19776	0,20133	0,20226	0,20432	0,20593.

Les différences des indices de réfraction avec celles de l'eau pour les mêmes rayons:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$n - n_0$	0,0283	0,0296	0,0291	0,0293	0,0307

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$\frac{n - n_0}{p}$	0,002403	0,002517	0,002475	0,002492	0,002611.

§ 8. *Solution IV.* La quantité de $CaCl_2$ dissoute dans 100 grammes d'eau était 12,2954 grammes, et celle dans 100 grammes de solution $p = 10,9744\ g$.

Température de la solution = 17°.

Angle réfringent $A = 51^0\ 47'\ 54''$

Déviation des rayons D:

$H\alpha$ 20° 57′
D 21° 1′ 30″
$H\beta$ 21° 21′
$H\gamma$ 21° 35′

Par cela les indices de refraction:

$$n_{H\alpha} = 1,35776$$
$$n_D = 1,35897$$
$$n_{H\beta} = 1,36419$$
$$n_{H\gamma} = 1,36793$$

Les constantes de $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$:

$$b = 0,35077 \times 10^{-8},\ a = 1,34928.$$

Et par suite.

	calculé	observé	différence
$n_{H\alpha}$	1,35743	1,35776	— 0,00033
n_D	1,35939	1,35897	+ 0,00042
$n_{H\beta}$	1,36413	1,36419	— 0,00006
$n_{H\gamma}$	1,36790	1,36793	+ 0,00003

La densité de la solution à 0° $d_0 = 1,09719$
à 17° $d = 1,09053$.

et alors le pouvoir réfringent $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$:

$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
0,19695	0,20124	0,20344	0,20449	0,20637

Les différences des indices de réfraction avec celles de l'eau pour les mêmes rayons:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$n - n_0$	0,0242	0,0270	0,0258	0,0271	0,0290

et

$\dfrac{n - n_0}{p}$	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
	0,002213	0,002466	0,002357	0,002475	0,002649

§ 9. *Solution V*. La quantité de $Ca\,Cl_2$ dissoute dans 100 grammes d'eau était 10,2742 *g*. et celle dans 100 grammes de solution $p = 9{,}3168\,g$.

La température de la solution $= 17^0$

L'angle réfringent $A = 51^0\ 49'\ 45''$

La déviation des rayons D:

$H\alpha$	20° 42′
D	20° 48′
$H\beta$	21° 6′
$H\gamma$	21° 20′

Donc les indices de réfraction:

$n_{H\alpha} =$	1,35349
n_D	1,35510
$n_{H\beta}$	1,35992
$n_{H\gamma}$	1,36418

Les constantes de la formule $n = a + \dfrac{b}{\lambda^2}$

$$b = 0{,}36071 \times 10^{-8} \quad a = 1{,}34488.$$

Par cela:

	calculé	observé	différence
$n_{H\alpha}$	1,35325	1,35349	— 0,00024
n_D	1,35527	1,35510	+ 0,00017
$n_{H\beta}$	1,36011	1,35992	+ 0,00019
$n_{H\gamma}$	1,36403	1,36418	— 0,00015

La densité à 0° d_0 = 1,08145
à 17° d = 1,07990.

Le pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$:

$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
0,19641	0,20104	0,20187	0,20432	0,20650

Les différences des indices de réfraction avec celles de l'eau pour les mêmes rayons:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$n - n_0$	0,0198	0,0227	0,0219	0,0228	0,0253

et

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$\frac{n-n_0}{p}$	0,002129	0,002437	0,002351	0,002447	0,002716.

§ 10. *Solution VI.* Dans 100 grammes d'eau il était dissous 7,5396 *g.* de $Ca\,Cl_2$ et par suite dans 100 *g.* de solution 7,0110 $g = p$.

La température était 20°.

L'angle réfringent. A = 51° 52′ 4″
La déviation D:
$H\alpha$ 20° 17′
D 20° 33′ 10″
$H\beta$ 20° 48′ 30″
$H\gamma$ 21° 2′ 30″

Alors les indices de réfraction sont:

$n_{H\alpha}$ = 1,34914
n_D 1,35089
$n_{H\beta}$ 1,35491
$n_{H\gamma}$ 1,35866.

Les constantes de $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$

$$b = 0,31568 \times 10^{-8},\ a = 1,34173.$$

D'où

	calculé	observé	différence
$n_{H\alpha}$	1,34908	1,34914	— 0,00006
n_D	1,35085	1,35089	— 0,00004
$n_{H\beta}$	1,35513	1,35491	+ 0,00022
$n_{H\gamma}$	1,35854	1,35866	— 0,00012

La densité de la solution $d_0 = 1,06432$
à 20° $d = 1,05389$.

Le pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$:

$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
0,19981	0,20372	0,20464	0,20675	0,20871

Les différences des indices de réfraction avec celles de l'eau pour les mêmes rayons:

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$n - n_0$	0,0167	0,0183	0,0177	0,0178	0,0189

	$\lambda = \infty$	$H\alpha$	D	$H\beta$	$H\gamma$
$\frac{n-n_0}{p}$	0,002379	0,002610	0,002525	0,002539	0,002696.

§ 11. *Conclusions.* Les résultats de ces observations sont résumés dans le tableau suivant.

On voit:

1°. Le pouvoir réfringent des solutions du chlorure de calcium, exprimé par la formule de Lorentz $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ ne dépend pas, pour les mêmes rayons, de la concentration, et il diffère peu de celui de l'eau.

2°. Les différences entre les indices de réfraction d'une solution déterminée du chlorure de calcium et celles de l'eau calculées pour les mêmes rayons, sont à peu près de la même grandeur pour des ondes de différente longueur.

3°. Pour les solutions du chlorure de calcium ces différences sont proportionnelles à la quantité de sel anhydre dissoute dans 100 grammes de la solution.

le 29 *Octobre* 1900.

	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$					$\frac{n-n_0}{p}$					
	$\lambda = \infty$ a	656,2 μ H_α	589,2 μ D	486,1 μ H_β	434 μ H_γ	a	H_α	D	H_β	H_γ	T
eau	0,2014	0,2047	0,2060	0,2082	0,2092						16°
I 19,6565 *g.* $Ca\ Cl_2$ dans 100 *g.* de solution	0,1943	0,1983	0,1991	0,2015	0,2033	0,00243	0,00257	0,00254	0,00261	0,00271	13°
II 13,0884	0,1966	0,2006	0,2017	0,2044	0,2058	0,00237	0,00254	0,00253	0,00259	0,00274	16°
III 11,7576	0,1978	0,2013	0,2023	0,2043	0,2059	0,00240	0,00252	0,00248	0,00249	0,00261	20°
IV 10,9744	0,1964	0,2012	0,2034	0,2045	0,2064	0,00221	0,00247	0,00236	0,00248	0,00265	17°
V 9,3168	0,1964	0,2010	0,2019	0,2019	0,2065	0,00213	0,00244	0,00235	0,00245	0,00272	17°
VI 7,0110	0,1998	0,2037	0,2046	0,2067	0,2087	0,00238	0,00261	0,00253	0,00254	0,00270	20°

LA TENSION DE VAPEUR DE MÉLANGES TERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

I. La surface ζ.

Au moyen de la surface ψ de VAN DER WAALS on peut se rendre compte des phénomènes qui, dans les systèmes à deux constituants, se présentent entre deux phases liquides ou entre liquide et vapeur. Dans quelques mémoires précédents [1]) j'ai discuté, au moyen de la surface ζ, les phénomènes que l'on peut prévoir dans des systèmes à trois constituants, lorsque deux phases liquides ou davantage se trouvent en équilibre mutuel ou avec des phases solides.

Jusqu'ici j'ai toujours exclu de mes considérations la présence de vapeur; dans ce qui suit nous traiterons des systèmes se trouvant sous la pression de leur propre vapeur. Comme pour la discussion complète de ce problème l'espace disponible dans ce recueil serait beaucoup trop restreint, je ne donnerai ici qu'une courte esquisse de la manière dont la question peut être traitée, tout en me proposant d'élaborer ultérieurement plus en détail les points de vue divers qui se présenteront.

Représentons de la manière connue une phase ternaire de composition déterminée dans le plan d'un triangle équilatéral. En laissant hors de considération l'état solide, on peut en général, se figurer cette phase sous trois états, savoir l'état liquide, l'état gazeux et l'état instable. Dans chacun de ses états, la phase pour des valeurs données de P et T a un potentiel déterminé que nous désignerons par ζl, ζv et ζm. Elevons

[1]) *Arch. Néerl.*, série II, T. I. 411—454; T. II, 144—173.

maintenant sur le plan du triangle au point qui indique la composition de la phase une perpendiculaire, sur laquelle trois points par leur distance au plan représentent les valeurs ζl, ζv et ζm. Cette construction répétée, P et T restant les mêmes, pour tous les autres points situés dans l'intérieur du triangle, fera naître trois surfaces qui ensemble constitueront la surface ζ.

Cette surface a donc trois nappes que pour abréger nous nommerons: *nappe liquide, nappe gazeuse* et *nappe instable.* Si l'on admet pour une phase ternaire l'équation d'état connue de VAN DER WAALS, dans laquelle a et b doivent alors être considérés comme fonctions des trois constituants, on sait que, pour des valeurs données de T et P, V peut avoir une ou trois valeurs. S'il n'y en a qu'une seule le mélange ne peut présenter qu'un seul état, soit liquide, soit gazeux. Dans le second cas on peut *s'imaginer* que le mélange, pour des valeurs données de P et T, présente les trois états.

En étendant le raisonnement précédent à tous les mélanges des trois constituants qui peuvent être obtenus, on reconnaît facilement qu'il peut se présenter les cas suivants:

1°. La surface ζ consiste en une seule nappe.

2°. La surface ζ consiste en trois nappes.

Dans le premier la nappe unique est soit une nappe gazeuse soit une nappe liquide, en général une nappe liquide sous pression très élevée, une nappe gazeuse sous pression très faible.

Dans le second, les trois nappes peuvent avoir, l'une à l'égard de l'autre, des positions très différentes; toujours cependant la nappe instable est la plus élevée parce que ζm est toujours plus grand que ζl ou ζv. Quant à la position relative des nappes liquide et gazeuse on peut démontrer que tantôt l'une, tantôt l'autre sera située le plus bas et qu'elles peuvent aussi se couper. De plus il est facile de voir que par rapport à l'étendue des trois nappes également divers cas sont possibles. Ainsi par exemple toutes les trois peuvent s'étendre jusqu'aux plans limites, c'est-à-dire jusqu'aux plans menés perpendiculairement au triangle par ses trois côtés; mais d'autres cas encore sont possible. En effet, si sur le plan intérieur du triangle nous élevons une perpendiculaire que nous promenons sur divers points du triangle, il pourra arriver que dans certaines positions elle ne rencontre qu'une seule nappe, p. e. la nappe liquide, dans d'autres positions soit seulement la nappe gazeuse, soit les trois nappes à la fois. On peut se représenter facile-

ment les divers cas si l'on observe que la nappe instable est toujours la plus élevée.

Une variation de température ou de pression fait varier la position et la délimitation mutuelles des trois nappes.

Comme, en général, si nous faisons abstraction d'actions critiques entre liquide et vapeur, ce ne sont que les nappes liquides et gazeuses qui jouent un rôle, nous ne considérons que ces deux dernières.

On a $\frac{\partial \zeta_l}{\partial P} = V_l$ et $\frac{\partial \zeta_v}{\partial P} = V_v$, et comme $V_v > V_l$ il en résulte qu'une élévation de pression fait monter les nappes liquides et gazeuses la nappe gazeuse toutefois plus rapidement que la nappe liquide. Aux basses pressions la nappe gazeuse est donc généralement située toute entière au-dessous de la nappe liquide. En élevant la pression on détermine d'abord une intersection des deux nappes, puis la nappe gazeuse s'élève entièrement au-dessus de la nappe liquide.

Comme $\frac{\partial \zeta_l}{\partial T} = -\eta_l$ et $\frac{\partial \zeta_v}{\partial T} = -\eta_v$, on peut de même déterminer quel sera l'effet d'une élévation de température sur les deux noppes de la surface. Lorsque l'une des trois substances, p. e. A, n'entre pas dans la composition de la vapeur et que celle-ci par conséquent ne contient que B et C, on peut considérer la nappe gazeuse comme réduite à une courbe gazeuse dans le plan limite BC. Si la vapeur ne contient qu'une seule substance C on n'aura, au lieu de la nappe gazeuse, qu'un seul point situé dans la perpendiculaire au point C du triangle. Quant à la forme des nappes on démontre facilement que la nappe gazeuse est toujours convexe-convexe vers la bas: c'est ce qui arrive également dans la nappe liquide lorsque, avec les valeurs considérées de P et T, toutes les phases liquides restent homogènes; si, au contraire, il se produit deux ou trois couches liquides, la nappe liquide montrera un ou plusieurs plis, ainsi que je l'ai fait voir dans des mémoires précédents.

II. MÉLANGES HOMOGÈNES.

Dans ce cas ce n'est pas seulement la nappe gazeuse, mais encore la nappe liquide qui en chaque point est convexe-convexe vers le bas. Parmi les divers cas possibles, notamment qu'il n'y ait qu'une seule nappe, ou qu'il y en ait trois, pouvant oui ou non s'étendre jusqu'aux plans limites, ou enfin que les nappes liquide et gazeuse se coupent ou non, nous ne considérons ici que le seul cas où les nappes liquide et gazeuse se coupent. Il y a même dans ce dernier cas bien des possibilités diverses; la sécante peut être par exemple complètement fermée, elle peut également s'étendre dans un ou plusieurs des plans limites.

Considérons ce dernier cas; soit, dans le fig. 1 a_2 b_2 la projection en pointillé de la coupe des deux nappes. Supposons ensuite qu'au dessus de la portion Ca_2 b_2 la nappe gazeuse soit située le plus bas, et qu'au-dessus de la portion a_2 b_2 B A il en soit de même de la nappe liquide. On peut maintenant faire rouler un plan bitangent le long de la surface ζ de telle sorte que l'un des points de contact soit situé dans la nappe gazeuse, et l'autre dans la nappe liquide.

Soit encore ab la projection de la sur le plan du triangle courbe de contact sur la nappe gazeuse et a_1 b_1 celle de la courbe sur la nappe liquide.

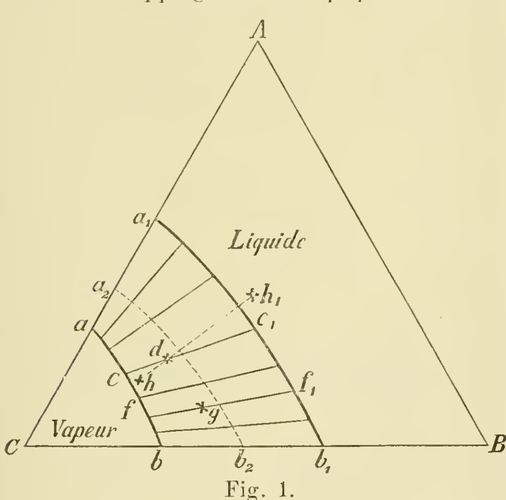


Fig. 1.

Le triangle ABC est maintenant partagé en trois champs; si nous prenons un mélange ternaire, d'une telle composition qu'l soit donné par un point dans la portion $C\,a\,b$, le mélange ne pourra, sous les P et T considérés, prendre naissance que sous forme gazeuse. Si nous supposons un mélange exprimé par un point compris dans la portion A Bb, a, ce mélange ne pourra exister qu'à l'état liquide.

Il en est autrement pour les mélanges dans la portion $ab\,b_1\,a_1$; ces mélanges se séparent, aux P et T considérés, en liquide et vapeur. Dans

la fig. 1, les lignes joignant les points de ab aux points de a_1 b_1, représentent les projections des génératrices de la surface réglée, formée par le mouvement du plan bitangent. Deux points conjugués pareils expriment les phases susceptibles d'être mutuellement en équilibre. C'est ainsi qu'un mélange de composition d se séparera en un liquide c_1 et vapeur c; le mélange g en liquide f_1 et vapeur f; b_2 se scindera en liquide b_1 et vapeur b; etc.

La figure permet de prévoir aisément ce qui se passera si l'on ajoute un constituant par exemple c au système de liquide et vapeur. C'est ainsi que par addition de C le liquide passera lentement à l'état de vapeur; l'addition de A ou B, d'autre part, entraînera une transformation de vapeur en liquide. Il est clair que pendant une transformation pareille la vapeur et le liquide modifient continuellement leur composition.

Cependant on peut transformer un liquide en vapeur ou inversément de telle manière que pendant cette transformation ils ne changent ni l'un ni l'autre de composition. Cela arrivera pour le complexe d, par exemple, si l'on y ajoute un mélange binaire, dont la composition est donnée par le point d'intersection de la génératrice cc_1 avec le côté du triangle.

Soit ζ le potentiel d'une phase vapeur de composition 1, x et y, et ζ_1 celui de la phase liquide de composition 1, x_1 et y_1.

On trouve sans peine, pour l'équilibre de ces deux phases:

$$\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}.$$

C'est-à-dire, pour P et T constants, trois équations et quatre variables. D'où l'on déduit sans peine, considérant également P et T comme variables

$$[r(x_1 - x) + s(y_1 - y)]\,dx + [s(x_1 - x) + t(y_1 - y)]\,dy = v_{1\cdot 0}\,dp - \eta_{1\cdot 0}\,dT$$

où

$$r = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \qquad s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \qquad t = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}$$

$$\nu_{1\cdot 0} = \nu_1 - \nu + (x - x_1)\frac{\partial \nu}{\partial x} + (y - y_1)\frac{\partial \nu}{\partial y} \text{ et}$$

$$z_{1\cdot 0} = z_1 - z + (x - x_1)\frac{\partial z}{\partial x} + (y - y_1)\frac{\partial z}{\partial y}.$$

Cette équation est relative à la courbe de vapeur ab; on peut en déduire une analogue pour la courbe liquide $a_1 b_1$.

La fig. 1 s'applique à une température et une pression déterminées. Si l'on change un des paramètres les deux courbes se déplacent, l'une et l'autre toujours dans la même direction. On montrera sans peine;

„que l'élévation de la pression déplace les courbes liquide et gazeuse dans une direction telle que le champ du liquide devient plus grand, celui de la vapeur plus petit. L'inverse a lieu quand la pression s'abaisse.

On a de même:

„que l'élévation de température déplace les deux courbes dans une direction telle que le champ de la vapeur devient plus grand et celui du liquide plus petit. L'inverse a lieu quand la température s'abaisse.

Les deux lois précédentes se laissent déduire de différente manière, p. ex. du mouvement des deux nappes de la surface ζ, et encore de l'équation différentielle ci-dessus mentionnée, des courbes ab et $a_1 b_1$.

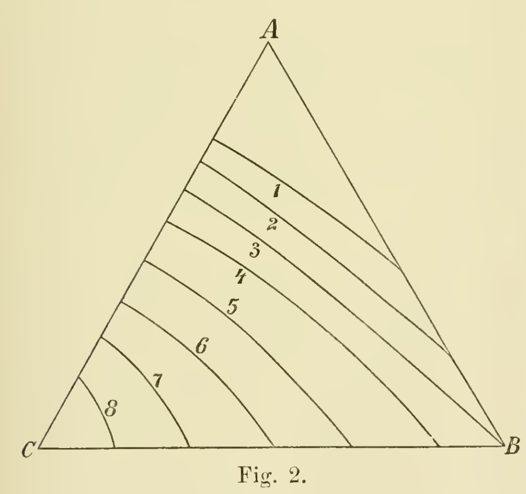


Fig. 2.

Modifions la pression, la température restant constante, et ne considérons que la courbe liquide; à mesure que la pression s'élève, cette courbe se meut vers le point c, et coïncide à une pression déterminée P_c avec c. Quand la température s'abaisse, la courbe se meut dans la direction opposée. Cependant il y a ici plusieurs cas imaginables, dont nous n'en mentionnerons qu'un seul, très simple, représenté par la fig. 2. Soient P_a la tension de vapeur du constituant A à la température T, P_b celle

de B et P_c celle de C. Posons de plus $P_c > P_b > P_a$. La succession des courbes des liquides *pourra* être alors telle que le montre la fig. 2, et la pression augmentera dans le sens de 1 vers 8. Tous les liquides, exprimés par les points d'une même courbe de liquide, ont la même tension de vapeur. C'est ainsi que la tension de vapeur de tous les liquides situés sur la courbe 3 est P_b, c'est-à-dire la même que celle du constituant B. Sous cette pression, tous les mélanges exprimés par des points situés du même côté de 3 où se trouvent les courbes 2 et 1, ne se rencontrent qu'à l'état liquide.

Partons à présent, à la température T, d'une pression supérieure à P_c; dans ce cas les mélanges ne pourront se rencontrer exclusivement qu'à l'état liquide. Abaissons la pression jusque P_c; seul le constituant B peut se trouver en équilibre avec de la vapeur. Abaissons la pression davantage; alors les liquides pouvant être en équilibre avec de la vapeur sont représentés par exemple par la courbe liquide 8, et à mesure que la pression continue de s'abaisser, ce sont successivement les liquides des courbes 7, 6, 5 etc. qui peuvent être en équilibre avec de la vapeur, tandis que simultanément, ainsi qu'il résulte de la fig. 1, le domaine liquide se rétrécit et le domaine gazeux s'étend. Si finalement on diminue la pression jusqu' au-dessous de P_a, la courbe liquide disparaîtra et les mélanges ne pourrons plus se rencontrer que sous forme de vapeur.

On étudiera par la même méthode l'influence d'une modification de la température ou de la pression sur les mélanges ternaires. Je dois toutefois me borner à mentionner ici simplement le mode de déduction. Considérons à cet effet une modification de pression sous température constante, et prenons la vapeur c et le liquide c_1 de la fig. 1. Supposons en outre le liquide et la vapeur dans une proportion telle que le complexe soit représenté par d.

Aussi qu'on peut le déduire des deux nappes de la surface ζ, une modification de la pression ne déplace pas seulement les courbes ab et $a_1 b_1$, mais aussi, d'une manière générale, les génératrices. Abaissons p. ex. la pression; alors sous cette pression diminuée la nouvelle génératrice hh_1 par exemple, passera par d; h se trouve sur la nouvelle courbe de vapeur, et h_1 sur la nouvelle courbe de liquide. Au lieu du liquide c_1 et de la vapeur c, nous obtenons donc un autre liquide h_1 et une autre vapeur h. C'est donc à dire que par la modification de pression le liquide et la vapeur, non seulement modifient l'un et l'autre leur composition,

mais que de plus la quantité de ces deux phases change. En comprimant, la condensation sera terminée, en d'autres termes, la totalité de la vapeur aura disparu, quand on a élévé la pression jusqu'à ce que la courbe liquide passe par le point d. Inversément l'évaporation continuera jusqu'à ce que la pression a diminué de telle sorte que la courbe de vapeur appartenant à cette température passe par d. Prenant donc une pression intermédiaire entre les deux précédentes, on aura de la vapeur en présence de liquide; élevant la pression au-delà de la pression maximum, ou l'abaissant au-dessous de se valeur minimum, d restera un mélange homogène, à l'état liquide dans le premier cas, à l'état gazeux dans le second cas.

Quand le mélange d s'est séparé en phase vapeur et liquide, la modification de pression changera, ainsi que nous l'avons vu précédemment, la composition de ces deux phases. L'une et l'autre parcourent alors des courbes, dont les points initiaux ou terminaux sont en d, et dont les points conjugués sont situés de telle manière que les lignes de raccordement passent toujours par d.

Les phénomènes prenant naissance lors de la distillation d'un mélange ternaire se laissent également déduire par ce procédé. Je me contenterai de mentionner le fait. Or on peut opérer une distillation de deux manières principales: sous pression constante ou à température constante. Supposons ce dernier cas, et soit c_1 (fig. 1) le liquide à distiller. Partons à présent, la température étant maintenue constante, d'une pression très élevée. Le point c_1 est alors situé dans la domaine liquide et il ne peut donc se former de la vapeur. Abaissons la pression, nous finirons par atteindre une pression telle que la courbe du liquide passe par le point c_1, et que par suite la formation de vapeur commence. La vapeur qui se dégage a en ce moment la composition c. Enlevons cette vapeur. Le liquide restant n'a plus à présent la composition c_1, mais est exprimé par un nouveau point sur la ligne cc_1, dans le voisinage immédiat de c_1 dans le domaine liquide. D'où il résulte que la distillation cesse donc, à moins qu'on ne modifie la pression de telle manière que la courbe liquide passe encore par le point nouveau. Il faudra donc abaisser la pression. Nous trouvons par conséquent que lors de la distillation la tension de vapeur du résidu diminue continuellement.

Si l'on a abaissé la pression de telle manière que la courbe liquide correspondant à cette pression passe par le nouveau point, la vapeur qui se dégage de nouveau aura une composition différente de c; la

vapeur et le liquide sont en effet toujours exprimés par des points conjugués des courbes de vapeur et de liquide correspondant à une même pression.

Le résidu liquide de la distillation parcourt donc dans sa composition une courbe: la courbe de distillation qui part de c_1, et le long de laquelle la pression diminue continuellement dans le sens où elle est parcourue pendant la distillation. Il est bien clair que par chaque point du triangle ABC il passe une courbe de distillation, et que dans le cas de la fig. 1 on obtiendra un faisceau partant de C et se rejoignant en A De même, dans le cas de la fig. 2, il est aisé de se figurer les courbes de distillation, si l'on considère qu'elles doivent couper successivement des courbes liquides de tension de vapeur de plus en plus basse, c'est à dire successivement 8′, 7, 6 . — . 2, 1.

III. MÉLANGES HÉTÉROGÈNES.

Quand tous les mélanges liquides que l'on peut former aux dépens des trois constituants, au lieu de rester homogènes, peuvent offrir une scission en deux ou trois phases liquides, la nappe liquide de la surface ζ cesse d'être en chaque point convexe-convexe vers le bas. Il apparaît alors dans la nappe liquide un pli, et des plans bitangents peuvent déjà être menés à la nappe liquide elle-même.

Parmi la grande variété de cas que l'on peut attendre ici, je me contenterai maintenant d'en esquisser un seul.

Supposons une température déterminée, et soit d'abord le cas où la pression est si grande, que la nappe liquide de la surface ζ occupe dans toute son étendue la position la plus basse. Tous les mélanges imaginables ne sont dans ce cas possibles qu'à l'état liquide, partiellement à l'état homogène, partiellement, dans les limites où ils sont compris dans la ligne binodale, séparés en deux phases liquides.

Quand la pression s'abaisse, les nappes liquide et vapeur descendent, la nappe vapeur toutefois plus rapidement que la nappe liquide, de telle manière qu'il y a finalement intersection des deux nappes. Faisons à présent rouler une surface bitangente le long de ces deux nappes. Parmi les divers cas possibles, nous supposons que la courbe du

liquide a_1 b_1 (fig. 3) n'a aucun point de commun avec la ligne binodale. Dans la fig. 3 on a de nouveau trois domaines. Tous les mélanges, situés dans l'intérieur de la portion Cab, sont gazeux à cette pression et à cette température; les mélanges compris dans la portion abb_1 a_1 se scindent en vapeur et liquide; ceux compris dans la portion AB b_1 a_1 sont tous à l'état liquide et demeurent homogènes pour autant qu'ils sont situés en dehors de la courbe binodale; les mélanges compris dans l'intérieur de la courbe binodale se séparent toutefois en deux phases liquides. Il est digne de remarque qu'à cette pression il ne peut y avoir deux phases liquides en équilibre avec de la vapeur.

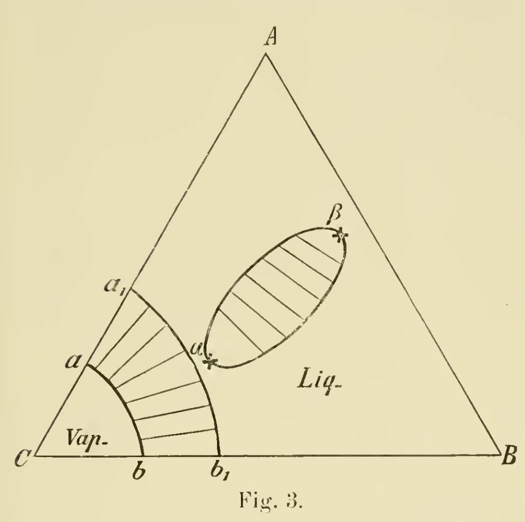


Fig. 3.

Si la pression est abaissée encore davantage, la courbe liquide a_1 b_1 de la fig. 3 se déplace davantage vers le domaine du liquide; la courbe binodale change aussi de position, mais très peu cependant. Parmi les cas très nombreux qui peuvent se présenter ici, je me contenterai de considérer celui de la fig. 4.

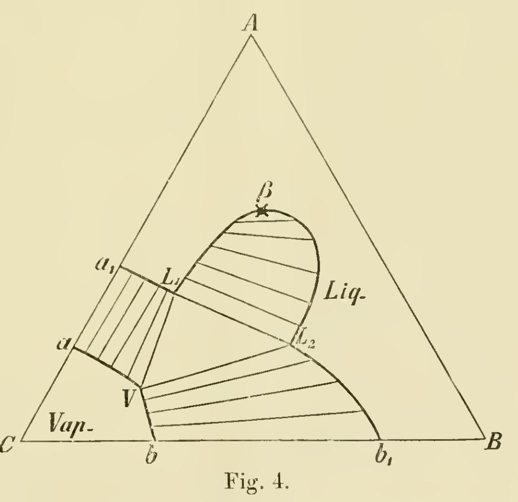


Fig. 4.

La courbe liquide a_1 b_1 coupe la courbe binodale aux deux points L_1 et L_2, qui sont l'un et l'autre des points conjugués. Faisons rouler un plan bitangent le long des deux nappes de la surface

ζ; il prendra naissance une courbe liquide et une courbe gazeuse. Dans une position déterminée toutefois le plan bitangent devient tritangent, c'est la position $vL_1\ L_2$; le point v est situé sur la nappe vapeur, et les deux points L_1 et L_2 sur la nappe liquide. Partant de cette position, on peut faire rouler le plan tritangent dans trois directions, de manière que ce plan reste encore bitangent; il est alors, dans deux directions, tangent aux nappes vapeur et liquide, de telle sorte que prennent naissance les courbes vapeur et liquide; dans la troisième direction, le plan ne se meut que le long de la nappe liquide, de telle sorte que c'est la courbe binodale avec le point de plissement β qui prend naissance. Comme une étude des portions moins stables nous conduirait actuellement trop loin, je ne les ai pas représentées dans la figure. Il suffira de faire remarquer que ni la courbe binodale ni la courbe du liquide ne se terminent aux deux points L_1 et L_2, et que les deux fragments av et bv de la courbe vapeur se rejoignent en V en formant un angle entre eux.

Il est facile de voir dans la figure quels sont les mélanges qui prendront naissance sous forme liquide ou gazeuse; il est tout aussi clair quels sont les mélanges qui se sépareront en vapeur et en liquide. On voit encore que parmi tous les systèmes possibles de deux phases liquides, capables d'exister à la température et à la pression données, seul un système, $L_1 + L_2$, pourra être en équilibre avec de la vapeur. Si l'on prend donc un mélange dont la composition s'exprime par un point à l'intérieur du triangle VL_1L_2, ce mélange se sépare à la température et à la pression considérées en les deux liquides L_1 et L_2, outre le vapeur V.

La figure 1 nous a servi à reconnaître l'influence exercée sur un mélange ternaire quand nous ajoutons un constituant au complex ou bien que nous changeons la température ou la pression. La même figure nous a permis de reconnaître les phénomènes qui s'observent lors de la distillation. Or on peut, pour les figs. 3 et 4, s'y prendre d'une manière analogue, mais on remarquera que les choses se compliquent par l'apparition des deux phases liquides. Je ne traiterai brièvement qu'un seul système, celui dans lequel deux liquides sont en équilibre avec de la vapeur. Dans la fig. 4 ces faits sont représentés par les deux liquides L_1 et L_2 avec la vapeur V, de telle sorte que nous devons considérer le plan tritangent de la surface ζ. Il est facile de voir qu'à une température et une pression déterminées, il ne peut prendre naissance qu'un

nombre limité de plans tritangents. Pour rester dans le cas de la fig. 4, nous nous bornerons à un seul de ces plans.

Modifions légèrement la température ou la pression; alors le plan tritangent changera également de position; il en est de même des trois points de contact, puisque V vient se placer sur la nouvelle courbe de vapeur, et que L_1 et L_2 sont les points d'intersection de la nouvelle courbe du liquide avec la nouvelle courbe binodale. Admettons à présent pour fixer les idées, que la température demeure constante tandis que la pression varie. Lors de cette modification de pression les trois points L_1, L_2 et V peuvent décrire trois courbes, ainsi que le montre la fig. 5. Les points conjugués deux à deux des deux branches $\alpha L_1 \beta_1$ et $\alpha_1 L_2 \beta_1$ représentent les liquides qui peuvent être en équilibre entre eux. Avec chaque liquide L_2 de l'une des branches se trouve en équilibre un liquide déterminé L_1 de l'autre branche; et les deux liquides sont en équilibre avec une vapeur déterminée V de la branche $\alpha V \beta$. La position des trois points L_1 L_2 et V dépend de la pression; quand cette dernière s'élève, ils se meuvent dans la direction des flèches, quand elle s'abaisse, ils se meuvent en sens contraire. Si nous voulons encore donner à la courbe α_1 L_1 β_1 L_2 le nom de courbe binodale, il y a cependant entre cette courbe et celles des figures 3 et 4 une grande différence. Dans ces deux derniers cas en effet on peut parler d'une courbe binodale, à température et sous pression constantes; dans la fig. 5 toutefois nous parlerons de courbe binodale sous tension de vapeur propre et à température constante.

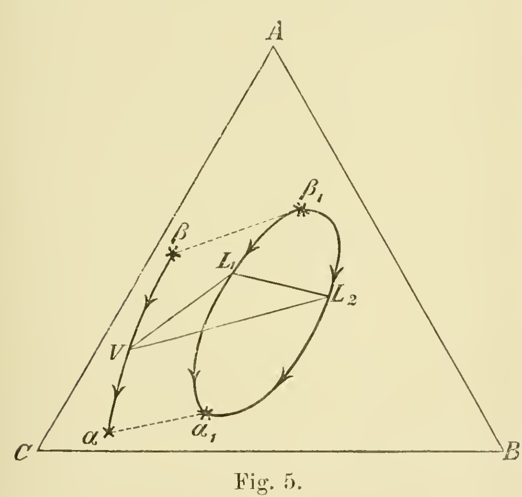


Fig. 5.

Dans la fig. 5 la branche $\alpha V \beta$ est entièrement située en dehors de la courbe binodale; elle peut naturellement couper aussi la courbe binodale, ainsi que je l'ai trouvé dans le système; eau, phénol, aniline.

On peut maintenant tirer des figures diverses conclusions. On peut

p. ex. se demander ce qui arrivera quand on distille un complexe des deux phases liquides L_1 et L_2 ou que l'on comprime un complexe des deux liquides L_1 et L_2 avec la vapeur V. Comme pour la discussion de ces problèmes l'espace disponible dans ce recueil est trop restreint, je ne les discuterai pas ici plus loin.

SUR LA THÉORIE ÉLECTRODYNAMIQUE DE HELMHOLTZ ET LA THÉORIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE DE LA LUMIÈRE

PAR

P. DUHEM.

Dans notre enseignement, donné à la Faculté des Sciences de Bordeaux en l'année scolaire 1899—1900, nous avons essayé de montrer que la théorie électrodynamique de Helmholtz, complétée en un point, donne une théorie électromagnétique de la lumière pleinement satisfaisante; nous nous proposons d'indiquer brièvement ici les résultats obtenus, en remettant les démonstrations et les calculs à un mémoire plus étendu qui sera ultérieurement publié.

Helmholtz a écrit toutes ses formules dans le système électrostatique d'unités; ce choix a de graves inconvénients pour la discussion des résultats obtenus; aussi écrirons nous nos équations dans un système arbitraire d'unités.

Deux charges électriques q et q_1, placées à la distance r, dans un milieu impolarisable, se repoussent avec une force $\varepsilon \frac{q q_1}{r^2}$, où ε est un coefficient positif. Ce coefficient est pris égal à 1 par Helmholtz.

Nous désignerons par F le coefficient de polarisation diélectrique d'une substance; εF correspondra donc à ce que Helmholtz désigne par ε. Le pouvoir inducteur spécifique de la substance considérée sera

$$D = 1 + 4\pi \varepsilon F.$$

Le coefficient d'aimantation sera désigné par f, en sorte que la perméabilité magnétique sera

$$\mu = 1 + 4\pi f.$$

Le coefficient des actions électrodynamiques sera désigné par a^2; il sera lié au coefficient A^2 employé par Helmholtz par la relation $\frac{a^2}{\varepsilon} = A^2$. La constante K aura le même sens que dans les écrits de Helmholtz.

Si l'on suppose les observations faites au sein d'un milieu susceptible de polarisation diélectrique, *mais incapable de polarisation magnétique*, le rapport entre le coefficient des actions électrostatiques et le coefficient des actions électromagnétiques a pour valeur

$$(1) \qquad r^2 = \frac{\varepsilon}{a^2(1 + 4\pi\varepsilon F)}.$$

Il n'y a aucune formule simple donnant la valeur de ce rapport si le milieu est susceptible de polarisation magnétique; si le milieu est très faiblement magnétique ou peut regarder la formule précédente comme approximativement exacte; il revient au même, dans ce cas de regarder comme approximativement exacte la formule

$$(1\,bis) \qquad r^2 = \frac{\varepsilon}{a^2(1 + 4\pi\varepsilon F)(1 + 4\pi f)}.$$

Dans un diélectrique non conducteur, les flux de déplacement longitudinaux se propagent avec une vitesse

$$(2) \qquad L = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{1 + 4\pi\varepsilon F}{4\pi K F}}.$$

Les flux déplacement transversaux se propagent avec une vitesse

$$(3) \qquad T = \frac{1}{a\sqrt{4\pi F(1 + 4\pi f)}}.$$

Ces formules sont celles qu'a données Helmholtz.

Soit V la vitesse de la lumière dans l'éther du vide, milieu que nous

désignerons par l'indice 0. *L'expérience* montre que l'on a, *exactement ou approximativement*,

$$V = v_0. \tag{4}$$

D'autre part, la possibilité d'une théorie électromagnétique de la lumière est subordonnée à l'hypothèse suivante :

Première loi de Maxwell. *Dans l'éther du vide, les flux de déplacement transversaux se propagent avec la vitesse même de la lumière :*

$$T_0 = V. \tag{5}$$

Les égalités (1*bis*), (3), (4) et (5) ne sont pas rigoureusement compatibles, car elles entraîneraient l'égalité absurde

$$\frac{\varepsilon}{1 + 4\pi\varepsilon F_0} = \frac{1}{4\pi F_0}.$$

Mais elles deviennent approximativement compatibles si l'on admet, comme Helmholtz l'a indiqué, que *le produit* εF_0, qui est indépendant des unités adoptées, *a une valeur numérique extrêmement grande ;* pour des raisons historiques qu'il serait trop long de développer ici, nous désignerons cette proposition sous le nom d'*hypothèse de Faraday et de Mossotti*, et nous la représenterons *symboliquement* par l'égalité

$$\varepsilon F_0 = \infty. \tag{6}$$

La mesure du rapport $\dfrac{1 + 4\pi\varepsilon F}{1 + 4\pi\varepsilon F_0}$ est accessible à l'expérience ; pour tous les corps connus, la valeur de ce rapport est comprise entre 1 (éther du vide) et 64 (eau). Donc, *pour tous les corps diélectriques, le produit* εF *a une valeur numérique très grande*, ou, *symboliquement*,

$$\varepsilon F = \infty. \tag{6bis}$$

L'égalité (3) donne alors la deuxième loi de Maxwell :
Si 1 *et* 2 *sont deux diélectriques quelconques, on a exactement ou approximativement :*

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\sqrt{(1 + 4\pi\varepsilon F_1)(1 + 4\pi f_1)}}{\sqrt{(1 + 4\pi\varepsilon F_2)(1 + 4\pi f_2)}} = \frac{\sqrt{D_1\mu_1}}{\sqrt{D_2\mu_2}}. \tag{7}$$

Les égalités (1 *bis*) et (3) donnent alors aussi cette proposition :

On a, dans tous les milieux diélectriques, l'égalité, exacte ou approchée,

$$(8) \qquad T = v.$$

Tout ce qui précède est conforme à ce qu'a écrit Helmholtz.

Helmholtz a laissé indéterminée la valeur de K. Il a remarqué seulement que si la valeur de $a^2 K F$ demeure finie, tandis que la valeur de εF est très grande, L devient infini et les diélectriques ne peuvent être le siège de flux de déplacement longitudinaux, ce qui s'accorde avec les idées de Maxwell. C'est ce point que nous allons modifier. Nous allons donner de K une détermination selon laquelle le rapport $\frac{\varepsilon}{a^2 K}$ est fini.

Dans un corps conducteur, de conductibilité ρ, les flux de conduction longitudinaux dépendent de l'équation aux dérivées partielles de la conductibilité calorifique ; pour ces flux, il ne saurait être question de vitesse de propagation. Les flux longitudinaux dépendent de l'équation

$$(9) \qquad \frac{\rho}{4\pi a^2 K} \frac{\partial}{\partial t} \Delta\Theta + \frac{\varepsilon}{a^2 K} \Delta\Theta - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = 0.$$

Le théorème d'Hugoniot montre que, pour ces flux, il ne peut être question de vitesse de propagation. Mais l'équation (9) peut s'écrire

$$(9\,bis) \qquad \frac{\varepsilon}{a^2 K} \left[1 + \frac{\frac{\rho}{4\pi a^2}}{\frac{\varepsilon}{a^2}} \frac{\partial}{\partial t} \log \Delta\Theta \right] \Delta\Theta - \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} = 0.$$

Les égalités (1) et (4) donnent

$$\frac{\frac{\rho}{4\pi a^2}}{\frac{\varepsilon}{a^2}} = \frac{1}{1 + 4\pi\varepsilon F_0} \frac{\rho}{4\pi a^2} \frac{1}{V^2}.$$

Pour le mercure, pour lequel ρ a la plus grande valeur, on trouve

$$\frac{\rho}{4\pi a^2} \frac{1}{V^2} < 10^{-17}.$$

Comme $(1 + 4\pi\varepsilon F_0)$ a une tres grande valeur, on voit que $\dfrac{\dfrac{\rho}{4\pi a^2}}{\dfrac{\varepsilon}{a^2}}$ est extraordinairement petit et l'équation (9*bis*) devient sensiblement

$$\frac{\varepsilon}{a^2 K}\Delta\Theta - \frac{\partial^2\Theta}{\partial t^2} = 0,$$

c'est à dire ce que serait l'équation (9) si l'on posait $\rho = 0$.

Dans tous les corps conducteurs, les flux longitudinaux se propagent sensiblement comme dans un conducteur parfait, avec la vitesse

$$N = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{\varepsilon}{K}}. \tag{10}$$

Nous interpréterons les *expériences de* M. Blondlot sur la vitesse de propagation de l'électricité le long d'une ligne télégraphique comme établissant la loi suivante:

La vitesse de propagation des flux longitudinaux dans un conducteur est égale à la vitesse de la lumière dans le vide:

$$N = V. \tag{11}$$

Les égalités (1*bis*), (4), (10) et (11) donnent alors l'expression suivante de la constante K:

$$K = (1 + 4\pi\varepsilon F_0)(1 + 4\pi f_0). \tag{12}$$

La constante K *de* Helmholtz *est le produit du pouvoir inducteur spécifique de l'éther par sa perméabilité magnétique.*

D'autre part, en vertu de l'hypothèse de Faraday et de Mossotti, l'égalité (2) devient

$$L = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{\varepsilon}{K}} = N. \tag{13}$$

Dans tous les diélectriques, la vitesse de propagation des flux longitudinaux est égale à la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour voir si la théorie précédente est compatible avec la théorie électromagnétique de la lumière, il importe de traiter le problème de la réflexion et de la réfraction des ondes électromagnétiques planes à la surface de séparation de deux milieux diélectriques. Par des décompositions simples, le cas général se ramène aux trois cas particuliers que voici :

1e Cas. — Le champ électrique incident est longitudinal.

1 est le milieu où se propage l'onde incidente, 2 l'autre milieu.

Il se produit simplement une onde réfléchie longitudinale et une onde réfractée longitudinale.

Si i, s, σ, sont les angles d'incidence, de réflexion, de réfraction, on a

$$(14) \qquad \frac{\sin i}{L_1} = \frac{\sin s}{L_1} = \frac{\sin \sigma}{L_2}.$$

Si les vecteurs électriques sont portés respectivement suivant les directions de propagation correspondantes, les vecteurs réfléchi et réfracté ont même phase que le vecteur incident.

Si A_1, A'_1, A_2 sont les amplitudes respectives des vecteurs incident, réfléchi, réfracté, on a

$$(15) \qquad \left\{ \begin{aligned} A_1' &= A_1 \frac{(1+4\pi\varepsilon F_1)\cos i \sin\sigma - (1+4\pi\varepsilon F_2)\cos\sigma \sin i}{(1+4\pi\varepsilon F_1)\cos i \sin\sigma + (1+4\pi\varepsilon F_2)\cos\sigma \sin i}, \\ A_2 &= A_1 \frac{2(1+4\pi\varepsilon F_1)\cos i \sin i}{(1+4\pi\varepsilon F_1)\cos i \sin\sigma + (1+4\pi\varepsilon F_2)\cos\sigma \sin i}. \end{aligned} \right.$$

Ceci est général.

Si nous admettons les égalités (6*bis*), (12), et par conséquent (13), les égalités précédentes deviennent

$$(14bis) \qquad i = s = \sigma,$$

$$(15bis) \qquad A_1' = A_1 \frac{F_1 - F_2}{F_1 + F_2}, \qquad A_2 = A_1 \frac{2F_1}{F_1 + F_2}.$$

2e Cas — Le champ électrique incident est transversal — il est rectiligne et normal au plan d'incidence.

Il se forme seulement un champ réfléchi et un champ réfracté; tous deux sont transversaux, rectilignes, normaux au plan d'incidence.

Si i, r, ρ sont les angles d'incidence, de réflexion et de réfraction, on a

$$(16) \qquad \frac{\sin i}{T_1} = \frac{\sin r}{T_1} = \frac{\sin \rho}{T_2}.$$

Si l'on compte les trois champs électriques suivant la même direction, la réflexion et la réfraction ont lieu sans changement de phase.

Si B_1, B_1', B_2, sont les amplitudes des trois champs, on a

$$(17) \quad \begin{cases} B_1' = B_1 \dfrac{(1+4\pi f_2)\cos i \sin \rho - (1+4\pi f_1)\cos \rho \sin i}{(1+4\pi f_2)\cos i \sin \rho + (1+4\pi f_1)\cos \rho \sin i}, \\ B_2 = B_1 \dfrac{2(1+4\pi f_2)\cos i \sin \rho}{(1+4\pi f_2)\cos i \sin \rho + (1+4\pi f_1)\cos \rho \sin i}. \end{cases}$$

Ceci est général. Si les deux milieux sont assez peu magnétiques pour que l'on puisse poser approximativement

$$f_1 = f_2 = 0,$$

les égalités (17) deviennent

$$(17\, bis) \quad \begin{cases} B'_1 = B_1 \dfrac{\cos i \sin \rho - \cos \rho \sin i}{\cos i \sin \rho + \cos \rho \sin i}, \\ B_2 = B_1 \dfrac{2 \cos i \sin \rho}{\cos i \sin \rho + \cos \rho \sin i}. \end{cases}$$

Ce sont les formules données par Fresnel pour le cas où la lumière incidente est polarisée dans le plan d'incidence.

3e Cas — Le champ électrique incident est transversal. Il est rectiligne et à l'intersection de l'onde et du plan d'incidence.

Ce cas est le plus compliqué.

Il se forme un champ réfléchi et un champ réfracté qui sont trans-

versaux, rectilignes, et dont chacun est à l'intersection de l'onde correspondante et du plan d'incidence; mais en outre, il se forme un champ réfléchi longitudinal et un champ réfracté longitudinal.

Soient : i l'angle d'incidence; r, ρ, les angles de réflexion et de réfraction pour les champs transversaux; s, σ, les mêmes angles pour les champs longitudinaux. On a

$$(18) \qquad \frac{Sin\, i}{T_1} = \frac{Sin\, r}{T_1} = \frac{Sin\, \rho}{T_2} = \frac{Sin\, s}{L_1} = \frac{Sin\, \sigma}{L_2}.$$

Comptons les trois champs transversaux suivant des directions ayant, sur la surface de séparation, même projection que la direction de propagation de l'un quelconque des champs réfléchis. Comptons les deux champs longitudinaux suivant les directions de propagation correspondantes.

Les réflexions et réfractions se feront toutes sans changement de phase.

Soient : C_1 l'amplitude du champ incident; C'_1, C_2, les amplitudes des champs transversaux réfléchi et réfracté; ν_1, ν_2, les amplitudes des champs longitudinaux réfléchi et réfracté.

Nous aurons, en premier lieu :

$$(19) \qquad \left\{ \begin{aligned} C'_1 &= C_1 \frac{(1+4\pi f_2)\, sin\, \rho\, cos\, \rho - (1+4\pi f_1)\, sin\, i\, cos\, i}{(1+4\pi f_2)\, sin\, \rho\, cos\, \rho + (1+4\pi f_1)\, sin\, i\, cos\, i}, \\ C_2 &= C_1 \frac{2(1+4\pi f_2)\, sin\, \rho\, cos\, i}{(1+4\pi f_2)\, sin\, \rho\, cos\, \rho + (1+4\pi f_1)\, sin\, i\, cos\, i}. \end{aligned} \right.$$

Ceci est général. Si les deux milieux sont assez peu magnétiques pour que l'on puisse faire

$$f_1 = f_2 = 0,$$

les formules (19) deviennent

$$(19\,bis) \qquad \left\{ \begin{aligned} C'_1 &= C_1 \frac{sin\, \rho\, cos\, \rho - sin\, i\, cos\, i}{sin\, \rho\, cos\, \rho + sin\, i\, cos\, i}, \\ C_2 &= C_1 \frac{2\, sin\, \rho\, cos\, i}{sin\, \rho\, cos\, \rho + sin\, i\, cos\, i}. \end{aligned} \right.$$

Ce sont les formules données par FRESNEL pour le cas où la lumière incidente est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Nous aurons, en second lieu,

$$(20)\quad \begin{cases} \gamma_1 = -C_1 \dfrac{(D_1 \mu_1 \sin^2 i - D_2 \mu_2 \sin^2 \rho) \sin \sigma}{D_1 \cos s \sin \sigma + D_2 \sin s \cos \sigma} \times \\ \qquad\qquad \dfrac{2 \mu_2 \sin \rho \cos i}{(\mu_2 \sin \rho \cos \rho + \mu_1 \sin i \cos i) \mu_1 \sin i}, \\ \gamma_2 = -C_1 \dfrac{(D_1 \mu_1 \sin^2 i - D_2 \mu_2 \sin^2 \rho) \sin s}{D_1 \cos s \sin \sigma + D_2 \sin s \cos \sigma} \times \\ \qquad\qquad \dfrac{2 \mu_2 \sin \rho \cos i}{(\mu_2 \sin \rho \cos \rho + \mu_1 \sin i \cos i) \mu_1 \sin i}. \end{cases}$$

Ces formules sont générales.

Les égalités (18) permettent d'écrire

$$D_1 \mu_1 \operatorname{Sin}^2 i - D_2 \mu_2 \operatorname{Sin}^2 \rho = \frac{\operatorname{Sin}^2 \rho}{T_2^2} (D_1 \mu_1 T_1^2 - D_2 \mu_2 T_2^2).$$

Si l'on admet l'égalité (6*bis*) et, partant, l'égalité (7),

$$D_1 \mu_1 T_1^2 - D_2 \mu_2 T_2^2 = 0$$

et les formules (20) deviennent

$$(20bis)\qquad \gamma_1 = 0, \qquad \gamma_2 = 0.$$

Le champ électrique réfléchi et le champ électrique réfracté sont alors purement transversaux.

On voit donc :

1°. Que l'on peut traiter complètement, dans la théorie de HELMHOLTZ, les lois de la réflexion et de la réfraction des ondes électriques au contact de deux milieux diélectriques.

2°. Que, moyennant l'hypothèse de FARADAY et de MOSSOTTI, les lois trouvées s'accordent avec les lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière à la surface de contact de deux milieux transparents, *et celà bien qu'en notre système, caractérisé par l'égalité* (12), *les flux électriques longitudinaux ne soient pas exclus.*

Pour plus de brièveté, nous nous sommes bornés à traiter les phénomènes de réflexion partielle : les divers phénomènes de réflexion totale conduiraient aux mêmes conclusions.

HELMHOLTZ avait déjà remarqué [1]) que, lorsqu'on fait l'hypothèse (6), sa théorie, comme celle de MAXWELL, donnait les lois connues de la réflexion et de la réfraction de la lumière; M. LORENTZ [2]) avait développé cette indication. Il nous a semblé intéressant de donner d'abord la solution générale du problème de la réflexion et de la réfraction et de n'intro l'hypothèse (6) que dans les resultats.

Cabrespine, le 18 Octobre 1900.

---

[1]) HELMHOLTZ, Abhandlungen, Bd. I, s. 68, Fussnote.

[2]) H. A. LORENTZ, Zeitschrift für Mathematik und Physik, Bd. XXII, s. 25; 1877.

WEITERES ZUR UNSYMMETRISCHEN AENDERUNG DER SPECTRALLINIEN IN EINEM MAGNETFELDE

VON

P. ZEEMAN.

1. Von VOIGT [1]) ist theoretisch entdeckt worden, dass die Triplets in welche durch die Einwirkung eines Magnetfeldes, bei Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien, viele Spectrallinien zerlegt werden in schwachen Feldern eine Dissymmetrie zeigen müssen. Die nach Rot hin liegende Componente soll die stärkere sein, der Abstand aber der nach Violett hin liegenden Componente von der mittleren grösser, als derjenige der nach Rot hin liegenden. In starken Feldern sollen beide Dissymmetrien verschwinden.

Ich habe an einigen Eisen- und Zinklinien diese Resultate der Theorie geprüft und, wie ich glaube, bestätigt gefunden.[2]) Da indessen die gefundene Dissymmetrie ausserordentlich gering ist, so schien es mir erwünscht die Untersuchung fortzusetzen und noch weiter die Realität einer Erscheinung zu bestätigen, welche zu den Theorien von LORENTZ und von VOIGT in einem besonderen Verhältnisse steht. [3])

Dissymmetrien in demselben Sinne sind auch von REESE [4]) gelegentlich einer nicht absichtlich darauf gerichteten Untersuchung beobachtet worden.

---

[1]) VOIGT. Ueber eine Dissymetrie der ZEEMAN'schen normalen Triplets. DRUDE's Annalen. 1. p. 376. 1900.

[2]) In VOIGT l. c. p. 386. und Proc. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam 30 Dec 1899.

[3]) VOIGT l. c. p. 384. LORENTZ. physik. Zeitschr. I, p. 39. Rapport intern. Congrès Paris. p. 33. 1900.

[4]) REESE. Astrophysical Journal. Vol. 12. p. 134. 1900.

Nach Abfassung meiner obengenannten Arbeit habe ich noch viele Messungen an Negative angestellt, worauf sich Triplets vorfanden und im Allgemeinen die früheren Resultate bestätigt gefunden. Die Negative wurden mit einem ROWLAND'schen Gitter aufgenommen welches nach dem ROWLAND'schen Plane aufgestellt war. Der Funken dessen Spectrumerzeugt wurde, sprang in einem möglichst homogenen Felde über, und es wurden dann Negative bei einigen wenigen Feldstärken aufgenommen. Es liegt aber gerade darin ein Nachteil der befolgten Methode. Es kommen nämlich auf einer Platte immer nur sehr weinige Triplets vor, die *eben* zerlegt sind, wobei also die Dissymmetrie am ersten zu erwarten ist; die breiteren Linien sind noch nicht, die feineren schon zu weit getrennt.

Es scheint für unseren Zweck daher besser eine ausgedehnte Lichtquelle zu benutzen, welche in ihren verschiedenen Teilen verschieden starken magnetischen Kräften ausgezetst ist.

Man kann dann das Spectrum der verschiedenen Teile der Quelle untersuchen indem man ein Bild derselben auf dem Spalt des Spectralapparates entwirft. Als solcher ist aber ROWLAND's Apparat nach dessen Plane aufgestellt das ungeëigneteste Instrument, welches man wählen kann, da es die in einigen Hinsichten gerade so vorteilhafte Eigenschaft besitzt das von einem Punkte des Spaltes ausgehende Licht zu einer Linie auszudehnen. Wegen dieses Astigmatismus mischt es aber die Spectra der verschiedenen Stellen der Quelle wieder durcheinander.

2. RUNGE und PASCHEN [1]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass wenn parallelles Licht auf das Concavgitter fällt, und sich also der Spalt im Brennpunkt einer Linse befindet, man die Dispersion etwa auf die Hälfte reducirt aber eine vervierfachte Helligkeit bekommt und zugleich den Vorteil hat, dass in der Nähe des Brennpunktes das Bild des Spaltes, wie die Gittertheorie zeigt, stigmatisch ist.

Nach ROWLAND [2]) ist der Radiusvector der Focalkurve

$$r = \frac{R \rho \cos^2 \mu}{R (\cos \mu + \cos \gamma) - \rho \cos^2 \gamma} \tag{1}$$

falls der Ursprung in der Mitte des Gitters gewählt wird. Es bedeuten

---

[1]) RUNGE und PASCHEN. Ueber die Serienspectra der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Selen. Wied Ann. Bd. 61 p. 641. 1897.

[2]) ROWLAND. Phil. Mag. Vol. 16. p. 197. 1883.

in dieser Formul, μ der Winkel zwischen r und dem Krümmungsradius ρ des Gitters; R und γ sind die Coordinaten der Lichtquelle.

Bei der Anordnung von RUNGE und PASCHEN ist $R = \infty$, also

$$r = \frac{\rho \cos^2 \mu}{\cos \mu + \cos \gamma} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

Die Halblänge c des astigmatischen Bildes ist [1])

$$c = -z + z \sqrt{\frac{r(\cos \gamma + \cos \mu)}{\rho} - \frac{1}{R}} \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

woselbst z die halbe Sehne ist eines Durchschnittes des Gitters mit einer Ebene, welche durch den Krümmungsmittelpunkt, die Mitte des Gitters und parallel den Furchen gelegt ist.

Es wird (3) für $R = \infty$

$$c = -z + z \sqrt{\frac{r(\cos \mu + \cos \gamma)}{\rho}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

oder nach (2)

$$c = -z + z \cos \mu \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

c kann also Null werden und zwar für $\mu = 0$, d. h. falls man in der Normale des Gitters beobachtet.

3. Ein grosses ROWLAND'sches Gitter von 15 cm. Durchmesser und etwa 6.5 M. Radius habe ich in der angegebenen Weise aufgestellt. Das einfallende Lichtbündel war dadurch parallel gemacht, dass der Spalt im Brennpunkte eines Hohlspiegels angebracht wurde, [2]) wodurch die chromatische Aberration und die Absorption beseitigt wird. Als Hohlspiegel diente ein Teleskopspiegel von 15 cm. Oeffnung und 2.20 M. Radius. Man muss dafür Sorge tragen, dass das Licht möglichst normal den Spiegel trifft sodass das vom Spiegel reflectirte Licht genau parallel wird. Abweichungen von der Parallellität machen sich gleich in einer Verschiedenheit des Focus für horizontale und verticale Linien bemerkbar.

[1]) MITCHELL. Johns Hophins Un. Circulars. Nr. 135. p. 57. 1898.
[2]) PASCHEN. Wied. Ann. Bd. 48. p. 272. (1893).

Es ist ein Nachteil dieser Anordnung, dass Gitter und Camera nicht mehr fest verbunden sein können. Man muss für jeden Teil des Spectrums die richtige Position der Camera von Neuem aufsuchen.

4. Sehr interessant ist es mit der beschriebenen Aufstellung eine zwischen den Magnetpolen befindliche und sich ausserhalb des Zwischenraumes fortsetzende Natriumflamme zu beobachten.

Sehr geeignet dazu ist die Gas-sauerstoffflamme, welche bei sehr geringen Querdimensionen eine grosse Länge und doch grosse Stabilität haben kann und worin man die Quantität des Natriums leicht durch Einführung eines glühenden Glasstabs regulirt. In verschiedener Höhe des Gesichtsfeldes sieht man die verschiedenen Phasen des Phänomens bei Änderung der Feldstärke. Nach Beseitigung der mittleren Linien des Quadruplets der Linie D_1 durch einen Nicol kann man die Intensität der äusseren Linien vergleichen. Ich habe bisweilen geglaubt einen Unterschied der Componente in der von der Theorie geforderten Richtung direct beobachten zu können. Es ist nun aber allbekannt wie leicht man bei ähnlichen Beobachtungen Selbsttäuschungen ausgesetzt ist. Ich hatte noch keine Gelegenheit Negative der D-Linien unter den beschriebenen Umstände anzufertigen.

5. Ausser Flammen eignen sich auch Metalldämpfe in GEISSLERschen Röhren vorzüglich zu unserem Zweck. Ich habe Versuche mit evacuirten Röhren angestellt, worin sich ein Tropfen Quecksilber befand und deren Kapillare etwa 8 cm. Länge hatte. Bei Erhitzung mit einer kleinen Flamme geben diese Röhren sehr lichtstarke Spectra, die hauptsächlich aus einer blauen, einer grünen und zwei gelben Linien bestehen.

Die blaue Linie (4359 A. E) habe ich sehr leicht photographiren können. Leider aber findet die VOIGT'sche Theorie darauf keine Anwendung weil die Linie in sehr complicirter Weise durch das Magnetfeld beeinflusst wird. [1])

6. Versuche mit Cadmiumröhren sind im Gange. Sehr lange Funken zwischen Cadmium und Zinkelectroden konnte ich nicht erhalten ohne zu gleicher Zeit die Querdimensionen grösser als die Ausdehnung meines

[1]) RUNGE u. PASCHEN. *Physik Zeitschr.* 1. p. 480. 1900.

Magnetfeldes zu machen, wodurch die gewünschte Homogenität des Feldes in einer bestimmten Richtung störend wird.

Wohl aber gelingt es die Funkenlänge hinreichend gross zu wählen um verschiedene Trennung der Componenten beobachten zu können.

Nach Beseitigung der mittleren Componente durch einen Nicol gelingt es dann bei den blauen und grünen Zink- und Cadmium-Linien, die ich in einer Note zu meiner vorigen Mitteilung nannte [1]), direct eine Dissymmetrie der Intensität zu beobachten. Eine Ausmessung der Negative muss noch stattfinden.

---

[1]) Proc. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. p. 301. 1899/1900.

TOUPIE MAGNÉTOCINÉTIQUE; ILLUSTRANT LES PHÉNOMÈNES PARA- ET DIAMAGNÉTIQUES

PAR

H. DU BOIS.

L'Existence de corps diamagnétiques avait été mise en doute par M. Parker et M. Duhem; or M. Siertsema a pu démontrer, en partie à force de raisonnements dûs à M. Lorentz, qu'en prenant la théorie de Maxwell comme point de départ, l'on n'arrivait plus à déduire l'absurdité d'une aimantation négative des corps. [1]) Ce parodoxe écarté, le diamagnétisme, fait expérimental au-delà de tout doute possible, ne se trouve donc plus en contradiction avec les lois de la thermodynamique, pas plus d'ailleurs que l'effet magnéto-optique de Faraday, également considéré paradoxe par quelques physiciens. [2])

Cette difficulté surmontée, on reste en présence d'un phénomène aussi général qu'il est singulier; on ne saurait prétendre qu'un lien sûr ait été établi entre le diamagnétisme et les autres effets magnétiques. Car la théorie bien connue de W. Weber ne paraît guère satisfaisante aujourd'hui, au moins dans la forme qu'on doit à son auteur; n'insistons

---

[1]) J. Parker, Phil. Mag. (5) 27 p. 403, 1889; 30 p. 124, 1890; 32 pp. 192, 253, 1891. — O. J. Lodge, Phil. Mag. (5) 30 p. 201, 1890. — P. Duhem, de l'aimantation par influence, Thèse No. 642, Paris 1888; Compt. Rend. 106 p. 736, 1888; 108 p. 1042, 1889; mém. des fac. de Lille 1889; Leçons sur l'Electr. etc. Paris 1892. — Joubin, Compt. Rend. 106 p. 735, 1888. — J. Koenigsberger, Wied. Ann. 66 p. 728, 1898. — L. H. Siertsema, Verh. Kon. Acad. v. Wetensch. 5 p. 16, 1896.

[2]) W. Wien, Wied. Ann. 52 p. 143, 1894. — Voir par contre M. Planck, Verh. Deutsch. physikal. Gesellschaft 2 p. 206, 1900.

pas sur la question de savoir si l'on pourrait la rendre plus vraisemblable en la modifiant sous certains rapports.

Nos connaissances expérimentales à ce sujet sont dès aujourd'hui assez complètes, à l'exception des propriétés thermomagnétiques des gaz diamagnétiques, difficiles à étudier.

J'ai essayé récemment de résumer les rapports entre les propriétés dia, para- et ferromagnétiques de la matière pondérable [1]; une généralisation s'impose surtout, que j'ai proposé de désigner comme la *loi de Curie.* Elle exprime le fait expérimental que pour certaines matières la susceptibilité spécifique varie en raison inverse de la température absolue, c'est à dire de l'énergie cinétique translatoire du mouvement thermique désordonné. L'oxygène liquide et gazeux par exemple paraît suivre cette loi dans l'intervalle considérable entre — 182° C. et + 452° C. Par contre la susceptibilité des substances diamagnétiques, solides et liquides, diminue en chauffant à un degré bien moindre, quelquefois même d'une manière presque insensible. Du reste il s'agit probablement d'une loi limite que tend à suivre l'allure de la susceptibilité spécifique de toute substance paramagnétique; et en outre, lorsque la température est suffisamment élevée au-dessus de celle de la transformation, celle de tout corps ferromagnétique.

La théorie de ce dernier groupe de substances, également due à W. Weber, et dont G. Wiedemann, Maxwell, Hughes, et dernièrement M. Ewing [2]) ont marqué l'évolution, fournit une image générale assez exacte des phénomènes ferromagnétiques, relativement très compliqués. Les magnécules [3]) préexistantes, qu'admet cette théorie, doivent pouvoir tourner autour d'axes différant de leurs axes magnétiques, afin de présenter le phénomène essentiel de l'alignement dans le champ. M. Ewing a pu écarter les couples directeurs quasi-élastiques ainsi que le soi-disant frottement moléculaire, qui encombraient la théorie, mais il retient les couples mutuels intermagnéculaires et insiste sur leur grande importance pour l'explication des principaux faits.

---

[1]) H. du Bois, Rapp. Congr. internat. de physique, Vol. 2, Paris 1900.

[2]) J. A. Ewing, Phil. Mag. (5) 30 p. 205, 1890.

[3]) L'Emploi de ce diminutif de „magnes" présente l'avantage de ne point préjuger la question très délicate de l'identité des plus petites particules aimantines individuelles avec les molécules (diminutif de „moles"), qu'admet la chimie. Plusieurs auteurs ont préconisé l'idée d'une gémination, voir même d'une polymérisation de ces dernières.

En somme cette théorie promet de rester très satisfaisante au point de vue ferromagnétique; il y a lieu de se demander si elle ne saurait expliquer aussi les propiétés para- et diamagnétiques bien plus simples de tant de substances solides, liquides et gazeuses. Leur susceptibilité étant presque incomparablement plus faible, le rôle des couples intermagnéculaires s'effacera dans leur cas, ce qui simplifiera la question. Mais d'autre part, le côté cinétique des phénomènes gagnera une importance qu'on ne lui a pas assignée jusqu'ici; en effet il ne fut guère question que de l'équilibre magnétostatique qu'atteint finalement un système de magnécules. En vérité, même pour le modèle macroscopique qu'a construit M. Ewing, quoique assujetti à des résistances assez considérables, il se passe un temps très-appréciable avant que les vibrations des petits aimants se soient entièrement dissipées.

On voit bien qu'en somme, la question reste encore assez compliquée; car même pour une seule magnécule elle constitue le cas particulier magnétocinétique du problème généralisé de rotation, modifié ainsi qu'il suit: Déterminer le mouvement non translatoire autour du centre de masse d'un corps rigide polarisé, soumis à l'action directrice d'un champ uniforme.

Je vais d'abord tenter d'attaquer une partie de ce problème en examinant comment se comporte un aimant invariable dans un champ uniforme, lorsqu'il peut tourner autour d'un pivot, formant avec l'axe magnétique ainsi qu'avec la direction du champ des angles quelconques. Quoiqu'il suffise d'appliquer les procédés ordinaires de la mécanique à la question ainsi posée, j'ai crû devoir chercher en outre à réaliser le cas en construisant un appareil modèle, qu'on peut appeler une toupie magnétocinétique.

Le barreau aimanté consistait d'acier au tungstène à champ coercitif de 75 C. G. S.; il va sans dire que l'axe magnétique coïncidait avec l'axe principal du moment d'inertie minimum.

Le pivot principal ainsi que son volant équatorial étaient construits en nickeline et percés d'une fente méridienne laissant intacte la jante toroïdale; l'aimant pouvait tourner autour d'un pivot transversal en traversant la fente. La toupie était montée dans un système annulaire de Cardani à la façon des gyrostats de Bohnenberger; le champ sensiblement uniforme était dû à deux bobines égales et coaxiales montées selon la méthode de Gaugain, modifiée par Helmholtz; généralement son intensité ne dépassait guère 15 C. G. S.

On pouvait faire filer le volant à l'aide d'un électromoteur; son énergie cinétique est [1]) alors donné par l'expression

$$E = \frac{1}{2} \mathfrak{C}^2 (K + K^1);$$

L'incrément J d'énergie potentielle électromagnétique selon que la direction de l'aimant est égale ou inverse à celle du champ est,

$$J = 2 \mathfrak{M} \mathfrak{H}.$$

$\mathfrak{M}$ étant considéré entièrement indépendant de $\mathfrak{H}$ et de $d\mathfrak{H}/dT$.

PRINCIPAUX RÉSULTATS.

Je ne saurais résumer sommairement que quelques cas particuliers, surtout ceux où les vecteurs $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{H}$ et $\mathfrak{M}$ coïncident ou forment des angles droits; distinguons pour plus de clarté les différentes configurations les plus simples:

I. **L'aimant n'est soumis à aucune contrainte,** autre que celles, qui s'ensuivent du mécanisme décrit.

1. L'aimant est „polaire"; il coïncide donc au début avec le pivot $[(\mathfrak{M}, \mathfrak{C}) = 0$ ou $\pi]$. Mais comme son mouvement rotatoire manque de stabilité cinétique, l'aimant tend à se détourner de la position axiale et occupera bientôt celle qui est dirigée dans le plan du volant, de sorte que son axe principal stable coïncidera avec le pivot et K^1 égalera son moment d'inertie maximum. Sans autres précautions on se trouvera donc bientôt en présence du cas suivant:

2. L'aimant est équatorial, c'est à dire perpendiculaire au pivot $[(\mathfrak{M}, \mathfrak{C}) = \pi/2]$; dans le champ le problème est dès à présent

---

[1]) Notations: $\mathfrak{H}$, intensité du champ; $\mathfrak{M}$, moment magnétique; $\mathfrak{M}_H$, composante moyenne „induite" parallèle au champ; $\mathfrak{C}$, vitesse angulaire du volant (le vecteur $\mathfrak{C}$ indique aussi la direction du pivot, relativement à laquelle le volant tourne dans le sens positif; l'angle entre deux des vecteurs est dénoté comme $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ par exemple. K, K^1, „moment d'inertie polaire" du volant et de l'aimant autour du pivot; E, J, énergies cinétique et potentielle; T, temps.

analogue à celui du pendule composé conique; on peut encore distinguer deux cas simples:

A. Le pivot coïncide avec le champ [mouvement du pendule dit centrifuge, $(\mathfrak{C}, \mathfrak{H}) = 0$ ou π]; dans un champ infiniment faible on a d'abord $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) = \pi/2$; lorsque l'intensité augmente l'aimant dévie en dehors du plan du volant. En renforçant de plus en plus le champ la direction de l'aimant se rapproche peu à peu de celle du vecteur $\mathfrak{H}$ et la valeur de $\mathfrak{M}_H$ de sa limite asymptotique $+\mathfrak{M}$; tant que le volant tourne elle ne saurait atteindre cette dernière que dans un champ d'intensité infinie. A vitesse angulaire constante l'angle $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ ne varie pas; la composante induite est donc constante; on a

$$\overline{\mathfrak{M}}_H = \mathfrak{M}_H = \mathfrak{M} \cos(\mathfrak{M}, \mathfrak{H}).$$

Tant que $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ ne diffère que très peu de $\pi/2$ le cosinus positif de cet angle est proportionnel à l'intensité du champ, mais en raison inverse du carré de la vitesse angulaire, dont le signe est donc indifférent. On voit bien qu'il y a réciprocité entre les deux variables indépendantes, $\mathfrak{H}$ et E. Le quotient $\mathfrak{M}_H/\mathfrak{H}$, toujours *positif*, correspond à une polarité paramagnétique; il est indépendant de $\mathfrak{H}$, du moins au début [1]), et en raison inverse de l'énergie cinétique rotatoire, pour autant que $\mathfrak{M}$ ne dépend point de cette dernière.

On a là tout au moins une analogie avec la loi de Curie, dont on ne saurait dès à présent dire si elle n'est que superficielle. Pour de plus grandes déviations de l'aimant ces relations deviennent plus compliquées, mais on peut les représenter par des fonctions trigonométriques.

B. Le pivot est perpendiculaire au champ [mouvement du pendule plan $(\mathfrak{C}, \mathfrak{H}) = \pi/2$]; l'aimant reste toujours dans le plan du volant, contenant la direction du champ.

Tant que l'intensité reste infiniment faible, l'angle $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ varie d'une manière uniforme; l'intégrale $\int \mathfrak{M} \cos(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})\, dT$ entre les limites

---

[1]) D'après les essais provisoires avec la toupie cette indépendance du champ à lieu dans d'assez larges limites; il paraît facile d'affaiblir l'aimant ou d'accélerer la vitesse angulaire de façon à l'étendre vers la limite expérimentale établie aujourd'hui, c'est à dire 50000 C. G. S. environ, en supposant toujours l'aimantation rendue absolument „rigide."

d'une période, et partant la valeur de $\overline{\mathfrak{M}}_H$, ne diffère pas de zéro. Lorsque l'intensité augmente, la rotation est retardée aux alentours de la position labile; les éléments correspondants de l'intégrale ont une valeur prépondérante et l'intégration étant étendue à la durée d'une période, on obtient une valeur négative de $\overline{\mathfrak{M}}_H$. Tant que la rotation ne dévie que peu de l'uniformité, cette composante induite varie en raison de l'intensité et en raison inverse du carré de la vitesse angulaire. Le quotient $\overline{\mathfrak{M}}_H / \mathfrak{H}$, *négatif*, correspond donc apparemment à une polarité diamagnétique; il est indépendant de $\mathfrak{H}$, du moins au début; il varie aussi en raison inverse de l'énergie cinétique rotatoire, pour autant que $\mathfrak{M}$ n'en dépend point. En outre ce quotient varie en raison de $\mathfrak{M}^2$ et par conséquent dans un intervalle géométriquement double de celui de la variation du moment magnétique $\mathfrak{M}$ lui-même; en admettant donc que celui-ci augmente légèrement avec E, on aura déjà une déviation considérable de la relation

$$\frac{\overline{\mathfrak{M}}_H}{\mathfrak{H}} = -\frac{J}{E},$$

où J dénoterait une constante positive.

Lorsque $\mathfrak{H}$ et par là J atteignent des valeurs plus considérables, $\overline{\mathfrak{M}}_H$ augmente en convergeant vers la valeur maxima négative $-\mathfrak{M}$; car la différence $E-J$ devenant infiniment petite, l'aimant restera dans sa position labile pendant un temps illimité. Dès que l'on a $J > E$ la rotation fait place au mouvement de va-et-vient; pour certaine amplitude entre 2π et π la composante induite passe par zéro et gagne ensuite des valeurs positives d'autant plus grandes, que l'amplitude se resserre plus. Lorsque ce mouvement se transforme peu à peu en des vibrations d'amplitude infiniment petite, $\overline{\mathfrak{M}}_H$ se rapproche de sa limite asymptotique positive $+\mathfrak{M}$, qu'elle ne saurait d'ailleurs atteindre que dans un champ d'intensité infinie. La relation générale entre $\overline{\mathfrak{M}}_H$ et $\mathfrak{H}$ peut être exprimée par des fonctions elliptiques.

II. **L'aimant est calé par rapport au volant**: au moyen de vis l'aimant pouvait être contraint à former un angle quelconque $(\mathfrak{M}, \mathfrak{C})$ avec le pivot; le tout se comporte alors comme un seul corps rigide ayant trois degrés de liberté.

1. L'aimant est „polaire", et coïncide donc avec le pivot

$(\mathfrak{M}, \mathfrak{C}) = 0$ ou π]; par rapport au champ on peut encore distinguer plusieurs cas particuliers:

A. Le pivot coïncide avec le champ: Lorsque $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) = 0$, la configuration est toujours stable, soit au repos soit en rotation, et l'on a $\mathfrak{M}_H = + \mathfrak{M}$. Pour $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) = \pi$ elle est labile, mais dès que le volant commence à filer, la stabilité gyrostatique devient prédominante; dès lors on a $\mathfrak{M}_H = - \mathfrak{M}$.

B. Le pivot est perpendiculaire au champ $[(\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) = \pi/2]$; il exécute un mouvement de précession plan, dont la vitesse angulaire varie en raison de l'intensité du champ et en raison inverse de la vitesse angulaire du volant; il change donc de signe en même temps que celle-ci. On peut démontrer que le sens de la précession par rapport à la direction du vecteur $\mathfrak{H}$ est toujours l'inverse de celui de la rotation par rapport à la direction du vecteur $\mathfrak{M}$. Comme $(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ reste toujours $\pi/2$ pendant la précession — pourvu qu'il n'y ait point de frottement — la composante $\mathfrak{M}_H = \mathfrak{M} \cos (\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ ne différera jamais de zéro.

C. Le pivot est incliné par rapport au champ $[(\mathfrak{M}, \mathfrak{H})$ entre 0 et $\pi]$; on observe une précession conique directe ou rétrograde selon le sens déterminé par la règle qu'on vient d'énoncer. [1]) La composante $\mathfrak{M}_H$ maintient donc invariablement la valeur positive ou négative qu'elle avait avant l'excitation du champ et du mouvement de précession. Celle-ci est d'ailleurs lente et la toupie ne présentait aucune trace de nutation; le cône epicycloïdal correspondant à ce mouvement se confond donc sensiblement avec un cône droit.

Dans tous ces cas où les pôles de l'aimant coïncident avec ceux de la toupie et la composante équatoriale s'évanouit par conséquent, il n'y a donc guère lieu de parler d'une composante „induite".

2. L'aimant est équatorial, c'est à dire perpendiculaire au pivot $[(\mathfrak{M}, \mathfrak{C}) = \pi) 2]$:

---

[1]) Cet unique cas particulier fut réalisé déjà par M. A. Crova (Journ. de physique (2) 1 p. 271, 1882) au moyen d'un gyrostat magnétique, qui du reste ne fut pas soumis à un champ uniforme, mais à l'action „unipolaire" d'un barreau.

A. Le pivot coïncide avec le champ $[(\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) = \pi/2]$; dès que l'on excite celui-ci le pivot commence à décrire un cône droit autour de sa direction originale (au fait il est légèrement elliptique à cause de l'inertie des anneaux de CARDANI). Le sens et la période de ce mouvement rapide étant les mêmes que pour la rotation principale de la toupie, cela revient à dire que l'axe instantanée de celle-ci est véritablement permanente et forme un angle très aigu avec l'axe de symétrie géométrique, qu'est le pivot. Il s'ensuit une faible composante induite toujours positive et variant au début en raison de l'intensité et en raison inverse du carré de la vitesse angulaire; elle diminue en outre lorsqu'on augmente le „moment d'inertie équatorial" en apposant des masses polaires.

B. Le pivot est perpendiculaire au champ; ce cas correspond à I, 2 B.

Notons enfin un cas plus compliqué, qu'on réalise par un „experimentum crucis", au moins qualitativement; on croise un barreau polaire avec un aimant équatorial, ce dernier étant coupé en deux. On obtient par là un $\mathfrak{M}$ résultant incliné par rapport au pivot sans préjudicier la symétrie des masses et la stabilité cinétique. En inclinant le pivot par rapport au champ on réalise une combinaison du cas II, 1 C avec II, 2 A et cette fois on observe par conséquent une faible nutation superposée à la précession.

Comme il fallait hâter la construction de la toupie on n'a pas encore réussi à écarter toutes les difficultés expérimentales; le frottement, la résistance de l'air, le fléchissement et l'inertie des anneaux, l'impossibilité de rendre l'équilibre statique absolument indifférent sont autant de causes d'erreur. Cependant l'allure générale du mouvement permettait de conclure, sauf pour les configurations compliquées, qu'une toupie idéale donnerait les résultats purs et simples, tels qu'on les déduirait des lois de la mécanique. Je m'occupe des corrections à apporter à l'appareil et de la continuation des expériences au point de vue quantitatif. Jusqu'ici aucune hypothèse nouvelle n'a été introduite: il a suffi de ne tenir compte que d'actions magnétiques et mécaniques parfaitement connues et précisées. Envisageons enfin le problème au point de vue plutôt spéculatif; dès lors il présentera nécessairement un aspect bien plus vague.

Non seulement la toupie fournit une illustration macroscopique de l'idée qu'on est tenté de se faire d'une magnécule; elle peut encore

servir d'image réduite, assez exacte, de la terre. L'axe magnétique terrestre est incliné de 20° environ par rapport à l'axe de rotation; cela correspond à une composante d'aimantation équatoriale assez considérable. La discussion précédente permet de déterminer l'effet qu'exercerait un champ perturbateur solaire ou cosmique sur le mouvement de la terre; si de pareils effets existent ils ne sauraient d'ailleurs être que très faibles.

En somme l'ébauche qu'on vient de lire se restreint à des cas particuliers relativement simples; elle amène à penser qu'une étude plus approfondie de l'ancienne théorie magnéculaire s'impose, surtout au point de vue magnétocinétique. En abordant le problème général pour une substance isotrope on se trouverait vis-à-vis d'un très-grand nombre de magnécules, dont les énergies cinétiques rotatoires seraient distribuées selon une certaine loi, analogue peut-être à celle de Maxwell. Il n'y aurait point d'orientation privilégiée, les axes de rotation seraient dirigés dans l'espace d'une manière uniforme; cela revient à dire que le nombre d'axes d'une certaine inclinaison ($\mathfrak{C}$, $\mathfrak{H}$) varierait comme le sinus de cet angle, indépendamment du champ et de toute précession qu'il pourrait engendrer en agissant sur des composantes d'aimantation polaires de la façon décrite plus haut.

Pour un certain nombre de magnécules, sinon pour toutes, l'angle ($\mathfrak{M}$, $\mathfrak{C}$) devrait avoir une valeur finie; car sans composante équatoriale l'explication des principaux faits devient illusoire. Jugeant d'après cette discussion bien incomplète il ne paraît point impossible qu'un tel assemblage de magnécules — considérées comme des constellations quasi-rigides — aurait des propriétés faiblement para- ou diamagnétiques selon que la rotation eût lieu autour de leurs axes stables d'inertie maxima ou minima. On pourrait en rapprocher la relation qui se dessine entre la susceptibilité des éléments et leur volume atomique à l'état solide. Pour des magnécules plus aimantines on ne saurait négliger les couples directeurs intermagnéculaires et on réaliserait ainsi la transition continue aux substances fortement ferromagnétiques.

On a tenté à diverses reprises de rattacher les phénomènes magnétiques et surtout magnéto-optiques à des effets gyrostatiques, en admettant tacitement l'identité des axes d'aimantation et de rotation; il s'agissait donc des cas particuliers considérés sous II, 1, réalisables en supposant le volant parsemé de charges électriques. Or ce sont précisément ces cas, où il n'y a ni alignement par le champ ni composante induite;

on n'y saurait admettre une action directrice qu'en supposant un milieu doué d'un mouvement rotatoire autour du vecteur $\mathfrak{H}$; les axes de rotation des magnécules tendraient alors à s'aligner selon cette direction à la façon du gyroscope de FOUCAULT. Quoique l'on pense d'une pareille hypothèse, il est certain qu'en ce moment elle n'entre pas dans le cadre des faits expérimentalement démontrés.

Quant à la cause immédiate de l'aimantation des magnécules on ne l'attribuera plus guère à des courants circulant par des circuits infiniment conducteurs tels qu'ils furent imaginés par AMPÈRE. Beaucoup de physiciens leur substitueront aujourd'hui des courants de convection coïncidant avec les trajectoires des ions; c'est l'idée qu'a d'abord précisée M. RICHARZ, en soumettant les orbites des ions électrochimiques ainsi que leurs effets magnétiques à des calculs approximatifs [1]). Or plusieurs découvertes capitales, surtout celle de M. ZEEMAN, ont depuis rendu probable l'existence d'ions, dont la masse est fort petite, sinon négligeable par rapport à celle du noyau moléculaire, à l'entour duquel planent ces satellites, selon l'idée préconisée par M. J. J. THOMSON. M. PRESTON et M. LARMOR [2]) ont ébauché une théorie des perturbations orbitaires dues au champ; c'est du reste un problème du domaine de la mécanique générale des ions, dont M. LORENTZ a établi les bases, et dont on connaît ses heureuses applications à la théorie du phénomène de M. ZEEMAN et des effets qui s'y rattachent. [3])

[1]) F. RICHARZ, Wied. Ann. 52 p. 410, 1894. — cf. R. LANG, Ann. der Physik (4) 2 p. 483, 1900.

[2]) J. LARMOR, Phil. Mag. (5) 44 p. 505, 1897; T. PRESTON, Phil. Mag. (5) 47 p. 165, 1899; dans ce travail, on trouvera certaines idées, suggerées en partie par M. G. FITZGERALD, dont l'application aux problèmes énoncés plus haut paraît tout indiquée.

[3]) H. A. LORENTZ. Rapp. Congr. internat. de physique, Vol. 3, Paris 1900.

LA THÉORIE DE LORENTZ ET LE PRINCIPE DE RÉACTION

PAR

H. POINCARE.

On trouvera sans doute étrange que dans un monument élevé à la gloire de LORENTZ je revienne sur des considérations que j'ai présentées autrefois comme une objection à sa théorie. Je pourrais dire que les pages qui vont suivre sont plutôt de nature à atténuer qu' à aggraver cette objection.

Mais je dédaigne cette excuse parce que j'en ai une cent fois meilleure. *Les bonnes théories sont souples.* Celles qui ont une forme rigide et que ne peuvent la dépouiller sans s'effondrer ont vraiment trop peu de vitalité. Mais si une théorie nous révèle certains rapports vrais, elle peut s'habiller de mille formes diverses, elle résistera à tous les assauts et ce qui fait son essence ne changera pas. C'est ce que j'ai expliqué dans la conférence que j'ai faite dernièrement au Congrès de Physique.

Les bonnes théories ont raison de toutes les objections; celles qui ne sont que spécieuses ne mordent pas sur elles, et elles triomphent même des objections sérieuses, mais elles en triomphent en se transformant. Les objections les servent donc, loin de leur nuire, puis qu'elles leur permettent de développer toute la vertu latente qui était en elles. Eh bien la théorie de LORENTZ est de celles-là, et c'est là la seule excuse que je veuille invoquer.

Ce n'est donc pas de cela que je demanderai pardon au lecteur, mais d'avoir exposé si longuement des idées si peu nouvelles.

§ 1.

Rappelons d'abord rapidement le calcul par lequel on établit que dans la théorie de LORENTZ le principe de l'égalité de l'action et de la réaction n'est plus vrai, du moins quand on veut l'appliquer à la matière seule.

Cherchons la résultante de toutes les forces pondéromotrices appliquées à tous les électrons situés à l'intérieur d'un certain volume. Cette résultante ou plutôt sa projection sur l'axe des x est représentée par l'intégrale :

$$X = \int \rho \, d\tau \left[\eta\gamma - \zeta\beta + \frac{4\pi f}{K_0} \right]$$

où l'intégration est étendue à tous les éléments $d\tau$ du volume considéré, et où ξ, η, ζ représentent les composantes de la vitesse de l'électron.

A cause des équations :

$$\rho\eta = -\frac{dg}{dt} + \frac{1}{4\pi}\left(\frac{d\alpha}{dz} - \frac{d\gamma}{dx}\right); \quad \rho\zeta = -\frac{dh}{dt} + \frac{1}{4\pi}\left(\frac{d\beta}{dx} - \frac{d\alpha}{dy}\right); \quad \rho = \Sigma \frac{df}{dx}$$

et en ajoutant et retranchant le terme :

$$\frac{\alpha}{4\pi} \frac{d\alpha}{dx},$$

je puis écrire :

$$X = X_1 + X_2 + X_3 + X_4$$

où :

$$X_1 = \int d\tau \, \left(\beta \frac{dh}{dt} - \gamma \frac{dg}{dt}\right)$$

$$X_2 = \int \frac{d\tau}{4\pi} \left(\alpha \frac{d\alpha}{dx} + \beta \frac{d\alpha}{dy} + \gamma \frac{d\alpha}{dz}\right)$$

$$X_3 = \int \frac{-d\tau}{4\pi} \left(\alpha \frac{d\alpha}{dx} + \beta \frac{d\beta}{dx} + \gamma \frac{d\gamma}{dx}\right)$$

$$X_4 = \frac{4\pi}{K_0} \int f \, d\tau \, \Sigma \frac{df}{dx}$$

L'intégration par parties donne :

$$X_2 = \int \frac{d\omega}{4\pi} \alpha (l\alpha + m\beta + n\gamma) - \int \frac{d\tau}{4\pi} \alpha \left(\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz}\right)$$

$$X_3 = -\int \frac{d\omega}{8\pi} l(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)$$

où les intégrales doubles sont étendues à tous les éléments $d\omega$ de la surface qui limite le volume considéré, et où l, m, n désignent les cosinus directeurs de la normale à cet élément.

Si l'on observe que

$$\frac{d\alpha}{dx} + \frac{d\beta}{dy} + \frac{d\gamma}{dz} = 0,$$

on voit que l'on peut écrire :

$$(1) \qquad X_2 + X_3 = \int \frac{d\omega}{8\pi} [l(\alpha^2 - \beta - \gamma^2) + 2m\alpha\beta + 2n\alpha\gamma].$$

Transformons maintenant X_4.

L'intégration par parties donne :

$$X_4 = \int \frac{4\pi\, d\omega}{K_0}(lf^2 + mfg + nfh) - \int \frac{4\pi\, d\tau}{K_0}\left(f\frac{df}{dx} + g\frac{df}{dy} + h\frac{df}{dz}\right).$$

J'appelle X_4' et X_4'' les deux intégrales du second membre de sorte que

$$X_4 = X_4' - X_4''.$$

Si l'on tient compte des équations :

$$\frac{df}{dy} = \frac{dg}{dx} + \frac{K_0}{4\pi}\frac{d\gamma}{dt}$$

$$\frac{df}{dz} = \frac{dh}{dx} - \frac{K_0}{4\pi}\frac{d\beta}{dt}$$

nous pouvons écrire :

$$X_4'' = Y + Z$$

où

$$Y = \int \frac{4\pi\, d\tau}{K_0}\left(f\frac{df}{dx} + g\frac{dg}{dx} + h\frac{dh}{dx}\right)$$

$$Z = \int d\tau\left(g\frac{d\gamma}{dt} - h\frac{d\beta}{dt}\right)$$

On trouve ensuite :

$$Y = \int \frac{2\pi\, l\, d\omega}{K_0}(f^2 + g^2 + h^2)$$

$$X_1 - Z = \frac{d}{dt}\int d\tau(\beta h - \gamma g).$$

On a donc enfin :

$$(2) \qquad X = \frac{d}{dt}\int d\tau\,(\beta h - \gamma) + (X_2 + X_3) + (X'_4 - Y),$$

où $X_2 + X_3$ est donné par la formule (1), tandis que l'on a :

$$X_4' - Y = \int \frac{2\pi\,d\omega}{K_0}\,[l(f^2 - g^2 - h^2) + 2\,mfg + 2\,nfh].$$

Ce terme $(X_2 + X_3)$ représente la projection sur l'axe des x d'une pression s'exerçant sur les différents éléments $d\omega$ de la surface qui limite le volume considéré. On reconnait tout de suite que cette pression n'est autre chose que la *pression magnétique de* Maxwell, introduite par ce savant dans une théorie bien connue.

De même le terme $(X'_4 - Y)$ représente l'effet de la *pression électrostatique de* Maxwell.

Sans la présence du premier terme :

$$\frac{d}{dt}\int d\tau\,(\beta h - \gamma g)$$

la force pondéromotrice ne serait donc pas autre chose que celle qui résulte des pressions de Maxwell.

Si nos intégrales sont étendues à tout l'espace, les intégrales doubles X_2, X_3, X'_4 et Y disparaissent et il reste simplement :

$$X = \frac{d}{dt}\int d\tau\,(\beta h - \gamma g).$$

Si donc on appelle M une des masses matérielles envisagées, V_x, V_y, V_z les composantes de sa vitesse, on devrait avoir si le principe de réaction était applicable :

$$\Sigma\,M\,V_x = \text{const.}; \quad \Sigma\,M\,V_y = \text{const.}; \quad \Sigma\,M\,V_z = \text{const.}$$

On aura au contraire :

$$\Sigma\,M\,V_x + \int d\tau\,(\gamma g - \beta h) = \text{const.}$$

$$\Sigma\,M\,V_y + \int d\tau\,(\alpha h - \gamma f) = \text{const.}$$

$$\Sigma\,M\,V_z + \int d\tau\,(\beta f - \alpha g) = \text{const.}$$

Remarquons que

$$\gamma g - \beta h,\ \alpha h - \gamma f,\ \beta f - \alpha g$$

sont les trois composantes du *vecteur radiant* de Poynting.

Si l'on pose :

$$J = \frac{1}{8\pi} \Sigma \alpha^2 + \frac{2\pi}{K_0} \Sigma f^2,$$

l'équation de Poynting nous donne en effet :

$$(3) \qquad \int \frac{dJ}{dt} d\tau = \int \frac{d\omega}{K_0} \begin{vmatrix} l & m & n \\ \alpha & \beta & \gamma \\ f & g & h \end{vmatrix} + \frac{4\pi}{K_0} \int \rho \, d\tau \, \Sigma f \xi.$$

La première intégrale du second membre représente, comme on le sait, la quantité d'énergie électromagnétique qui entre dans le volume considéré par radiation à travers sa surface et le second terme représente la quantité d'énergie électromagnétique qui est créée à l'intérieur du volume par transformation d'énergie d'autres espèces.

Nous pouvons regarder l'énergie électromagnétique comme un fluide fictif dont la densité est $K_0 J$ et qui se déplace dans l'espace conformément aux lois de Poynting. Seulement il faut admettre que ce fluide n'est pas indestructible et que dans l'élément de volume $d\tau$ il s'en détruit pendant l'unité de temps une quantité $\frac{4\pi}{K_0} \rho \, d\tau \, \Sigma f \xi$ (ou qu'il s'en crée une quantité égale et de signe contraire, si cette expression est négative); c'est ce qui empêche que nous puissions assimiler tout à fait dans nos raisonnements notre fluide fictif à un fluide réel.

La quantité de ce fluide qui passe pendant l'unité de temps à travers une surface, égale à 1 et orientée perpendiculairement à l'axe des x, ou l'axe des y, ou à l'axe des z, est égale à :

$$K_0 J U_x,\ K_0 J U_y,\ K_0 J U_z$$

U_x, U_y, U_z étant les composantes de la vitesse du fluide. En comparant avec la formule de Poynting, on trouve :

$$K_0 J U_x = \gamma g - \beta h$$
$$K_0 J U_y = \alpha h - \gamma f$$
$$K_0 J U_z = \beta f - \alpha g$$

de sorte que nos formules deviennent:

$$(4)\qquad \begin{aligned} \Sigma M V_x + \int K_0 J U_x \, d\tau &= \text{const.} \\ \Sigma M V_y + \int K_0 J U_y \, d\tau &= \text{const.} \\ \Sigma M V_z + \int K_0 J U_z \, d\tau &= \text{const.} \end{aligned}$$

Elles expriment que la quantité de mouvement de la matière proprement dite plus celle de notre fluide fictif est représentée par un vecteur constant.

Dans la Mécanique ordinaire, de la constance de la quantité de mouvement on conclut que le mouvement du centre de gravité est rectiligne et uniforme.

Mais ici nous n'avons pas le droit de conclure que le centre de gravité du système formé par la matière et notre fluide fictif a un mouvement rectiligne et uniforme; et cela parce que ce fluide n'est pas indestructible.

La position du centre de gravité du fluide fictif dépend de l'intégrale

$$\int x J \, d\tau$$

étendue à tout l'espace. La dérivée de cette intégrale est:

$$\int x \frac{dJ}{dt} d\tau = -\int x \, d\tau \left(\frac{d J U_x}{dx} + \frac{d J U_y}{dy} + \frac{d J U_z}{dz} \right) - \frac{4\pi}{K_0} \int \rho x \, d\tau \, \Sigma f \xi$$

Or la première intégrale du second membre devient par l'intégration par parties:

$$\int J U_x \, d\tau$$

$$\text{ou } \frac{1}{K_0} (C - \Sigma M V_x)$$

en désignant par C la constante du second membre de la première équation (4).

Représentons alors par M_0 la masse totale de la matière, par X_0 Y_0, Z_0 les coordonnées de son centre de gravité, par M_1 la masse totale du fluide fictif, par X_1, Y_1, Z_1 son centre de gravité, par M_2 la masse totale

du système (matière plus fluide fictif), par X_2, Y_2, Z_2 son centre de gravité, de telle façon que l'on ait :

$$M_2 = M_0 + M_1, \qquad M_2 X_2 = M_0 X_0 + M_1 X_1,$$

$$\frac{d}{dt}(M_0 X_0) = \Sigma M V_x, \qquad K_0 \int x J \, d\tau = M_1 X_1.$$

Il vient alors :

$$\frac{d}{dt}(M_2 X_2) = C - 4\pi \int \rho x \, d\tau \, \Sigma f \xi. \tag{3}$$

Voici comment on pourrait énoncer l'équation (3) dans le language ordinaire.

S'il n'y a nulle part création ou destruction d'énergie électromagnétique, le dernier terme disparaît ; alors le centre de gravité du système formé par la matière et par l'énergie électromagnétique (regardée comme un fluide fictif) a un mouvement rectiligne et uniforme.

Supposons maintenant qu'il y ait en certains points destruction de l'énergie électromagnétique qui s'y transforme en énergie non électrique. Il faudra alors considérer le système formé non-seulement par la matière et l'énergie électromagnétique, mais par l'énergie non électrique provenant de la transformation de l'énergie électromagnétique.

Mais il faut convenir que cette énergie non électrique reste au point où s'est opérée la transformation et n'est pas ensuite entrainée par la matière où on la localise d'ordinaire. Il n'y a dans cette convention rien qui doive nous choquer puisqu'il ne s'agit que d'une fiction mathématique. Si l'on adopte cette convention, le mouvement du centre de gravité du système est encore rectiligne et uniforme.

Pour étendre l'énoncé au cas où il y a non seulement destruction, mais création d'énergie, il suffit de supposer en chaque point une certaine provision d'énergie non-électrique, aux dépens de laquelle se forme l'énergie électromagnétique. On conservera alors la convention précédente, c'est à dire qu' au lieu de localiser l'énergie non-électrique comme on le fait d'ordinaire, on la regardera comme immobile. A cette condition le centre de gravité se mouvra encore en ligne droite.

Reprenons maintenant l'équation (2) en supposant les intégrales étendues à un volume même infiniment petit. Elle signifiera alors que la résultante des pressions de Maxwell qui s'exercent sur la surface de ce volume fait équilibre :

1°. aux forces d'origine non électrique appliquées à la matière qui est située dans ce volume.

2°. aux forces d'inertie de cette matière.

3°. aux forces d'inertie du fluide fictif renfermé dans ce volume.

Pour définir cette inertie du fluide fictif, il fait convenir que le fluide qui se crée en un point quelconque par transformation de l'énergie, naît d'abord sans vitesse et qu'il emprunte sa vitesse au fluide déjà existant; si donc la quantité de fluide augmente, mais que la vitesse reste constante, on aura néanmoins une certaine inertie à vaincre parce que le fluide nouveau empruntant de la vitesse au fluide ancien, la vitesse de l'ensemble diminuerait si une cause quelconque n'intervenait pour la maintenir constante. De même lorsqu'il y a destruction d'énergie électromagnétique, il faut que le fluide avant de se détruire, perde sa vitesse en la cédant au fluide subsistant.

L'équilibre ayant lieu pour un volume infiniment petit, aura lieu pour un volume fini. Si en effet nous le décomposons en volumes infiniments petits, l'équilibre a lieu pour chacun d'eux. Pour passer au volume fini, il faut considérer l'ensemble des forces appliquées aux différents volumes infiniment petits; seulement parmi les pressions de Maxwell on ne conservera que celles qui s'exercent sur la surface du volume fini total, mais on supprimera celles qui s'exercent sur les éléments de surface qui séparent l'un de l'autre deux volumes infiniment petits contigus. Cette supression ne changera rien à l'équilibre, puisque les pressions ainsi supprimées sont deux à deux égales et directement opposées.

L'équilibre aura donc encore lieu pour le volume fini.

Il aura donc lieu pour l'espace tout entier. Mais dans ce cas, on n'a à envisager ni les pressions de Maxwell qui sont nulles à l'infini, ni les forces d'origine non électrique qui se font équilibre en vertu du principe de réaction applicable aux forces envisagées dans la Mécanique ordinaire.

Les deux sortes de forces d'inertie se font donc équilibre, d'où une double conséquence :

1°. Le principe de la conservation des projections des quantités de mouvement s'applique au système de la matière et du fluide fictif; on retrouve aussi les équations (1).

2°. Le principe de la conservation des moments des quantités de

mouvements ou en d'autres termes, *le principe des aires* s'applique au système de la matière et de fluide fictif. C'est là une conséquence nouvelle qui complète les données fournies par les équations (4).

L'énergie électromagnétique se comportant donc au point de vue qui nous occupe comme un fluide doué d'inertie, on doit conclure que si un appareil quelconque après avoir produit de l'énergie électromagnétique, l'envoie par rayonnement dans une certaine direction, cet appareil devra *reculer* comme recule un canon qui a lancé un projectile.

Bien entendu, ce recul ne se produira pas si l'appareil producteur envoie également de l'énergie dans tous les sens; il se produira au contraire si cette symétrie n'existe pas, et si l'énergie électromagnétique produite est renvoyée dans une direction unique, ainsi que cela arrive par exemple si l'appareil est un excitateur de Hertz placé au foyer d'un miroir parabolique.

Il est facile d'évaluer en chiffres l'importance de ce recul. Si l'appareil à une masse de 1 Kilogramme et s'il a envoyé dans une direction unique avec la vitesse de la lumière trois millions de joules, la vitesse due au recul est de 1 cm. par seconde. En d'autres termes si l'énergie produite par une machine de 3000 watts est envoyée dans une seule direction, il faudra pour maintenir la machine en place, malgré le recul, une force d'une dyne.

Il est évident qu'une force aussi faible ne pourrait pas être décelée par l'expérience. Mais on pourrait s'imaginer que si, par impossible, on disposait d'appareils de mesure assez sensibles pour la mettre en évidence, on aurait ainsi démontré que le principe de réaction n'est pas applicable à la matière seule; et que ce serait la confirmation de la théorie de Lorentz et la condamnation des autres théories.

Il n'en est rien, la théorie de Hertz et en général toutes les autres théories prévoient le même recul que celle de Lorentz.

J'ai pris tout à l'heure l'exemple d'un excitateur de Hertz dont les radiations seraient rendues parallèles par un miroir parabolique. J'aurais pu prendre un exemple plus simple emprunté à l'optique; un faisceau de rayons lumineux parallèles vient frapper normalement un miroir et après réflexion revient en sens invers. De l'énergie se propageant d'abord de gauche à droite par exemple est renvoyée ensuite de droite à gauche par le miroir.

Le miroir doit donc *reculer* et le recul est aisé à calculer par les considérations qui précèdent.

Or il est aisé de reconnaître le problème qui a déjà été traité par MAXWELL aux §§ 792 et 793 de son ouvrage. Il prévoit aussi un recul du miroir tout pareil à celui que nous avons déduit de la théorie de LORENTZ.

Si en effet nous pénétrons plus avant dans l'étude du mécanisme de ce recul voici ce que nous trouvons. Considérons un volume quelconque et appliquons lui l'équation (2); cette équation nous apprend que la force d'origine électromagnétique qui s'exerce sur les électrons, c'est à dire sur la matière contenue dans le volume est égale à la résultante des pressions de MAXWELL augmenté d'un terme correctif qui est la dérivée de l'intégrale

$$\int d\tau(\beta h - \gamma g).$$

Si le régime est établi, cette intégrale est constante et le terme correctif est nul.

Le recul prévu par la théorie de LORENTZ est celui qui est dû aux pressions de MAXWELL. Or toutes les théories prévoient les pressions de MAXWELL; *donc toutes les théories prévoient le même recul.*

§ 2.

Mais alors une question se pose. Nous avons prévu le recul dans la théorie de LORENTZ parce que cette théorie est contraire au principe de réaction. Or parmi les autres théories, il y en a, comme celle de HERTZ, qui sont conformes à ce principe. Comment se-fait-il qu'elles aussi conduisent au même recul?

Je me hâte de donner l'explication de ce paradoxe, quitte à justifier ensuite cette explication. Dans la théorie de LORENTZ et dans celle de HERTZ l'appareil qui produit de l'énergie et l'envoie dans une direction recule, mais cette énergie ainsi rayonnée se propage en traversant un certain milieu, de l'air par exemple.

Dans la théorie de LORENTZ lorsque l'air reçoit l'énergie ainsi rayonnée, il ne subit aucune action mécanique; il n'en subit pas non plus lorsque cette énergie le quitte après l'avoir traversé. Au contraire dans la théorie de HERTZ, lorsque l'air reçoit l'énergie, il est poussé en avant et il recule au contraire quand cette énergie le quitte. Les mouvements de l'air traversé par l'énergie compensent ainsi au point de vue du principe de réaction, ceux des appareils qui ont produit cette énergie. Dans la théorie de LORENTZ, cette compensation ne se fait pas.

Revenons en effet à la théorie de LORENTZ et à notre équation (2) et appliquons la à un diélectrique homogène. On sait comment LORENTZ se représente un milieu diélectrique; ce milieu renfermerait des électrons susceptibles de petits déplacements, et ces déplacements produiraient la polarisation diélectrique dont l'effet viendrait s'ajouter, à certain points de vue, à celui du déplacement électrique proprement dit.

Soient X, Y, Z les composantes de cette polarisation. On aura:

$$(5) \qquad \frac{dX}{dt} d\tau = \Sigma \rho \xi; \quad \frac{dY}{dt} d\tau = \Sigma \rho \eta, \quad \frac{dZ}{dt} d\tau = \Sigma \rho \zeta.$$

Les sommations des seconds membres sont étendues à tous les électrons contenus à l'intérieur de l'élément $d\tau$ et ces équations peuvent être regardées comme la définition même de la polarisation diélectrique.

Pour l'expression de la résultante des forces pondéromotrices (que je ne désigne plus par X afin d'éviter toute confusion avec la polarisation) nous avons trouvé l'intégrale:

$$\int \rho \, d\tau \left[\eta \gamma - \zeta \beta + \frac{4\pi f}{K_0} \right]$$

ou

$$\int \rho \eta \gamma \, d\tau - \int \rho \zeta \beta \, d\tau + \frac{4\pi}{K_0} \int \rho f \, d\tau.$$

Les deux premières intégrales peuvent être remplacées par

$$\int \gamma \frac{dX}{dt} d\tau, \quad \int \beta \frac{dZ}{dt} d\tau$$

en vertu des équations (5). Quant à la troisième, elle est nulle, par ce que la charge totale d'un élément de diélectrique contenant un certain nombre d'électrons est nulle. Notre force pondéromotrice se réduit donc à:

$$\int \left(\gamma \frac{dY}{dt} - \beta \frac{dZ}{dt} \right) d\tau.$$

Si je désigne alors par Π la force due aux diverses pressions de MAXWELL, de sorte que

$$\Pi = (X_2 + X_3) + (X'_1 - Y)$$

alors notre équation (2) devient :

$$(2\,bis)\qquad \Pi=\int\left(\gamma\frac{dY}{dt}-\beta\frac{dZ}{dt}\right)d\tau+\frac{d}{dt}\int(\gamma g-\beta h)\,d\tau.$$

On a d'ailleurs une relation telle que celle-ci

$$(\mathrm{A})\qquad a\frac{d^2X}{dt^2}+bX=f$$

où a et b sont deux constantes caractéristiques du milieu ; on en déduit aisément :

$$(\mathrm{B})\qquad X=(n^2-1)f$$

et de même

$$Y=(n^2-1)g,\qquad Z=(n^2-1)h$$

n étant l'indice de réfraction de la couleur considerée.

On peut être conduit à remplacer la relation (A) par d'autres plus compliquées; par exemple si l'on doit supposer des ions complexes. Peu importe, puis qu'on serait toujours conduit à l'équation (B).

Pour aller plus loin nous allons supposer une onde plane se propageant dans le sens de l'axe des x vers les x positifs par exemple. Si l'onde est polarisée dans le plan des xz, on aura

$$X=f=\alpha=Z=h=\beta=0$$

et

$$\gamma=ng\frac{4\pi}{\sqrt{K_0}}.$$

En tenant compte de toutes ces relations, (2 *bis*) devient d'abord

$$\Pi=\int\gamma\frac{dY}{dt}d\tau+\int\gamma\frac{dg}{dt}d\tau+\int g\frac{d\gamma}{dt}d\tau,$$

où la première intégrale représente la force pondéromotrice. Mais si l'on tient compte des proportions

$$\frac{g}{1}=\frac{Y}{n^2-1}=\frac{\gamma}{n\left(\frac{4\pi}{\sqrt{K_0}}\right)}$$

notre équation devient

$$(6) \qquad \frac{\sqrt{K_0}}{4\pi} H = n(n^2-1)\int g \frac{dg}{dt} d\tau + n \int g \frac{dg}{dt} d\tau + n \int g \frac{dg}{dt} d\tau.$$

Mais pour tirer quelque chose de cette formule, il importe de bien voir comment se partage et se propage l'énergie dans un milieu diélectrique. L'énergie se divise en trois parties : 1° l'énergie électrique, 2° l'énergie magnétique, 3° l'énergie mécanique due au mouvement des ions. Ces trois parties ont respectivement pour expressions

$$\frac{2\pi}{K_0}\Sigma f^2, \quad \frac{1}{8\pi}\Sigma \alpha^2, \quad \frac{2\pi}{K_0}\Sigma f X$$

et dans les cas d'une onde plane, elles sont entre elles comme

$$1, \quad n^2, \quad n^2-1.$$

Dans l'analyse qui précède nous avons fait jouer un rôle à ce que nous avons appelé la quantité de mouvement de l'énergie électromagnétique. Il est clair que la densité de notre fluide fictif sera proportionnelle à la somme des deux premières parties (électrique et magnétique) de l'énergie totale et que la troisième partie, qui est purement mécanique devra être laissée de côté. Mais quelle vitesse convient-il d'attribuer à ce fluide? Au premier abord, on pourrait croire que c'est la vitesse de propagation de l'onde, c'est à dire $\frac{1}{n\sqrt{K_0}}$. Mais ce n'est pas aussi simple. En chaque point il y a proportionnalité entre l'énergie électromagnétique et l'énergie mécanique ; si donc en un point l'énergie électromagnétique vient à diminuer, l'énergie mécanique diminuera également, c'est à dire qu'elle se transformera partiellement en énergie électromagnétique ; il y aura donc création de fluide fictif.

Désignons pour un instant par ρ la densité du fluide fictif, par ξ sa vitesse que je suppose parallèle à l'axe des x ; je suppose que toutes nos fonctions ne dépendent que de x et de t, le plan de l'onde étant perpendiculaire à l'axe des x. L'équation de continuité s'écrit alors

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{d\rho\xi}{dx} = \frac{\delta\rho}{dt}$$

où $\delta\rho$ étant la quantité de fluide fictif créé pendant le temps dt. Or cette quantité est égale à la quantité d'énergie mécanique détruite, laquelle est à la quantité d'énergie électromagnétique détruite, c'est à dire à $-d\rho$, comme n^2-1 est à n^2+1 ; d'où

$$\frac{\delta\rho}{n^2-1}=-\frac{d\rho}{n^2+1},$$

de sorte que notre équation devient

$$\frac{d\rho}{dt}\frac{2n^2}{n^2+1}+\frac{d\rho\xi}{dx}=0.$$

Si ξ est une constante, cette équation nous montre que la vitesse de propagation est égale à

$$\xi\frac{n^2+1}{2n^2}.$$

Si la vitesse de propagation est $\frac{1}{n\sqrt{K_0}}$ on aura donc

$$\xi=\frac{2n}{(n^2+1)\sqrt{K_0}}.$$

Si l'énergie totale est J', l'énergie électromagnétique sera $J=\frac{n^2+1}{2n^2}J'$ et la quantité de mouvement du fluide fictif sera :

$$(7)\qquad K_0 J\xi=K_0\frac{n^2+1}{2n^2}J'\xi=\frac{J'\sqrt{K_0}}{n}$$

puisque la densité du fluide fictif est égale à l'énergie multipliée par K_0.

Or dans l'équation (6) le premier terme du second membre représente la force pondéromotrice, c'est à dire la dérivée de la quantité de mouvement de la matière du diélectrique, pendant que les deux derniers termes représentent la derivée de la quantité de mouvement du fluide fictif. Ces deux quantités de mouvement sont donc entre elles comme n^2-1 et 2.

Soit alors Δ la densité de la matière du diélectrique, W_x, W_y, W_z les composantes de sa vitesse. Reprenons les équations (4). Le premier terme $\Sigma M V_x$ représente la quantité de mouvement de toute la matière

réelle; nous le décomposerons en deux parties. La première partie que nous continuerons à désigner par ΣMV_x représentera la quantité de mouvement des appareils producteurs d'énergie; la seconde partie représentera la quantité de mouvement des diélectriques; elle sera égale à

$$\int \Delta . W_x \, d\tau$$

de sorte que l'équation (4) deviendra

$$(4\,bis) \qquad \Sigma MV_x + \int (\Delta . W_x + K_0 J U_x) \, d\tau = \text{const.}$$

D'après ce que nous venons de voir, on aura

$$\frac{\Delta . W_x}{n^2 - 1} = \frac{K_0 J U_x}{2}.$$

D'ailleurs, désignons par J' comme plus haut l'énergie totale; distinguons d'autre part la vitesse réelle du fluide fictif, c'est à dire celle qui résulte de la loi de Poynting et que nous avons désignée par U_x, U_y, U_z, et la vitesse apparente de l'énergie, c'est à dire celle que l'on déduirait de la vitesse de propagation des ondes et que nous désignerons par U'_x, U'_y, U'_z. Il résulte de l'équation (7) que:

$$J U_x = J' U'_x$$

On peut donc écrire l'équation (4 *bis*) sous la forme:

$$\Sigma MV_x + \int \Delta . W_x + K_0 J' U'_x) \, d\tau = \text{const.}$$

L'équation (4 *bis*) montre ce qui suit: si un appareil rayonne de l'énergie dans une direction unique *dans le vide*, il subit un recul qui est compensé uniquement au point de vue du principe de réaction par le mouvement du fluide fictif.

Mais si le rayonnement au lieu de se faire dans le vide, se fait dans un diélectrique, ce recul sera compensé en partie par le mouvement du fluide fictif, en partie par le mouvement de la matière du diélectrique

et la fraction du recul de l'appareil producteur qui sera ainsi compensé par le mouvement du diélectrique, c'est à dire par le mouvement d'une véritable matière, cette fraction dis-je sera $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}$.

Voilà ce qui résulte de la théorie de LORENTZ; comment passerons-nous maintenant à la théorie de HERTZ.

On sait, en quoi consistaient les idées de MOSSOTTI sur la constitution des diélectriques.

Les diélectriques autres que le vide étaient formés de petites sphères conductrices (ou plus généralement de petits corps conducteurs) séparés les unes des autres par un milieu isolant impolarisable analogue au vide. Comment est-on passé de là aux idées de MAXWELL? On a imaginé que le vide lui-même avait la même constitution; il n'était pas impolarisable, mais formé de cellules conductrices, séparées par des cloisons formées d'une matière idéale, isolante et impolarisable. Le pouvoir inducteur spécifique du vide était donc plus grand que celui de la matière idéale impolarisable (de même que dans la conception primitive de MOSSOTTI, le pouvoir inducteur des diélectriques était plus grand que celui du vide, et pour la même raison). Et le rapport du premier de ces pouvoirs au second était d'autant plus grand que l'espace occupé par les cellules conductrices était plus grand par rapport à l'espace occupé par les cloisons isolantes.

Passons enfin à la limite; en regardant le pouvoir inducteur de la matière isolante comme infiniment petit, et en même temps les cloisons isolantes comme infiniment minces, de telle façon que l'espace occupé par ces cloisons étant infiniment petit, le pouvoir inducteur du vide reste fini. *Ce passage à la limite nous conduit à la théorie de* MAXWELL.

Tout cela est bien connu et je me borne à le rappeler rapidement. Eh bien, *il y a entre la théorie de* LORENTZ *et celle de* HERTZ *la même relation qu'entre celle de* MOSSOTTI *et celle de* MAXWELL.

Supposons en effet que nous attribuions au vide la même constitution que LORENTZ attribue aux diélectriques ordinaires; c'est à dire que nous le considérions comme un milieu impolarisable dans lequel des électrons peuvent subir de petits déplacements.

Les formules de LORENTZ seront encore applicables, *seulement* K_0 *ne représentera plus le pouvoir inducteur du vide, mais celui de notre milieu impolarisable idéal.* Passons à la limite en supposant K_0 infiniment petit; il faudra bien entendu pour compenser cette hypothèse, multi-

plier le nombre des électrons de façon que les pouvoirs inducteurs du vide et des autres diélectriques restent finis.

La théorie où conduit ce passage à la limite n'est autre que celle de Hertz.

Soit V la vitesse de la lumière dans le vide. Dans la théorie de Lorentz primitive, elle est égale à $\frac{1}{\sqrt{K_0}}$; mais il n'en est plus de même dans la théorie modifiée, elle est égale à

$$\frac{1}{n_0 \sqrt{K_0}},$$

n_0 étant l'indice de réfraction du vide par rapport au milieu idéal impolarisable. Si n désigne l'indice de réfraction d'un diélectrique par rapport au vide vulgaire, son indice par rapport à ce milieu idéal sera $n\, n_0$ et la vitesse de la lumière dans ce diélectrique sera

$$\frac{V}{n} = \frac{1}{n\, n_0 \sqrt{K_0}}.$$

Dans les formules de Lorentz, il faut alors remplacer n par $n\, n_0$.

Par exemple l'entraînement des ondes dans la théorie de Lorentz est représenté par la formule de Fresnel

$$v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Dans la théorie modifiée, il serait

$$v\left(1 - \frac{1}{n^2 n_0^2}\right).$$

Si nous passons à la limite, il faut faire $K_0 = 0$, d'où $n_0 = \infty$; donc dans la théorie de Hertz l'entraînement sera v, c'est à dire qu'il sera total. Cette conséquence, contraire à l'expérience de Fizeau, suffit pour condamner la théorie de Hertz, de sorte que ces considérations n'ont guère qu'un intérêt de curiosité.

Reprenons cependant notre équation (4 *bis*). Elle nous enseigne que la fraction du recul qui est compensée par le mouvement de la matière du diélectrique est égale à

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1},$$

Dans la théorie de LORENTZ modifiée, cette fraction sera :

$$\frac{n^2 n_0^2 - 1}{n^2 n_0^2 + 1}$$

Si nous passons à la limite en faisant $n_0 = \infty$, cette fraction est égale à 1, de sorte que le recul est *entièrement* compensé par le mouvement de la matière des diélectriques. En d'autres termes, dans la théorie de HERTZ, le principe de réaction n'est pas violé et s'applique à la matière seule.

C'est ce qu'on verrait encore à l'aide de l'équation (4 *bis*); si à la limite K_0 est nul, le terme $\int K_0 J' U_x' d\tau$ qui représente la quantité de mouvement du fluide fictif devient nul aussi, de sorte qu'il suffit d'envisager la quantité de mouvement de la matière réelle.

D'où cette conséquence : *pour démontrer expérimentalement que le principe de réaction est bien violé dans la réalité comme il l'est dans la théorie de* LORENTZ, *il ne suffisait pas de montrer que les appereils producteurs d'énergie subissent un recul*, ce qui serait déjà assez difficile, *il faudrait encore montrer que ce recul n'est pas compensé par les mouvements des diélectriques et en particulier de l'air traversés par les ondes électromagnétiques.* Cela serait évidemment beaucoup plus difficile encore.

Une dernière remarque sur ce sujet. Supposons que le milieu traversé par les ondes soit magnétique. Une partie de l'énergie ondulatoire se trouvera encore sous la forme mécanique. Si μ est la perméabilité magnétique du milieu, l'énergie magnétique *totale* sera :

$$\frac{\mu}{8\pi} \int \Sigma \alpha^2 d\tau$$

mais une fraction seulement, à savoir :

$$\frac{1}{8\pi} \int \Sigma \alpha^2 d\tau$$

sera de l'énergie magnétique proprement dite ; l'autre partie :

$$\frac{\mu - 1}{8\pi} \int \Sigma \alpha^2 d\tau$$

sera de l'énergie *mécanique* employée à rapprocher les courants particulaires d'une orientation commune perpendiculaire au champ, à l'encontre de la force élastique qui tend à ramener ces courants à l'orientation d'équilibre qu'ils reprennent en l'absence de champ magnétique.

On pourrait alors appliquer à ces milieux une analyse, tout à fait pareille à celle qui précède, et où l'énergie mécanique $\frac{\mu - 1}{8\pi} \int \Sigma \alpha^2 d\tau$, jouerait le même rôle que jouait l'énergie mécanique $\frac{2\pi}{K_0} \int \Sigma X f d\tau$ dans le cas des diélectriques. On reconnaîtrait ainsi que s'il existait des milieux magnétiques non diélectriques (je veux dire dont le pouvoir diélectrique serait le même que celui du vide) la matière de ces milieux subirait une action mécanique par suite de passage des ondes de telle sorte que le recul des appareils producteurs serait en partie compensé par les mouvements de ces milieux, comme il l'est par ceux des diélectriques.

Pour sortir de ce cas que la nature ne réalise pas, supposons un milieu à la fois diélectrique et magnétique, la fraction du recul compensée par le mouvement du milieu sera plus forte que pour un milieu non-magnétique de même pouvoir diélectrique.

§ 3.

Pourquoi le principe de réaction s'impose-t-il à notre esprit? Il importe de s'en rendre compte, afin de voir si les paradoxes qui précèdent peuvent être réellement considérés comme une objection à la théorie de LORENTZ.

Si ce principe, dans la plupart des cas, s'impose à nous, c'est que sa négation conduirait au mouvement perpétuel; en est-il de même ici?

Soient A et B deux corps quelconques, agissant l'un sur l'autre, mais soustraits à toute action extérieure; si l'action de l'un n'était pas égale à la réaction de l'autre, on pourrait les attacher l'un à l'autre par une tringle de longueur invariable de façon qu'ils se comportent comme *un seul* corps solide. Les forces appliquées à ce solide ne se faisant pas équilibre, le système se mettrait en mouvement et ce mouvement irait sans cesse en s'accélérant, *à une condition toutefois*, c'est que l'action mutuelle des deux corps ne dépende que de leur position *relative* et de leur vitesse *relative*, mais soit indépendante de leur position *absolue* et de leur vitesse *absolue*.

Plus généralement soit un système conservatif quelconque, U son

énergie potentielle, m la masse d'un des points du système, x', y', z' les composantes de sa vitesse, on aura l'équation des forces vives:

$$\Sigma \frac{m}{2}(x'^2 + y'^2 + z'^2) + U = \text{const.}$$

Rapportons maintenant le système à des axes mobiles animés d'une vitesse constante de translation v paralèle à l'axe des x : soint $x'.y', z'$, les composantes de la vitesse relative par rapport à ces axes, on aura :

$$x' = x_1' + v, \qquad y' = y'_1, \qquad z' = z'_1.$$

et par conséquent :

$$\Sigma \frac{m}{2}[(x_1' + v)^2 + y_1'^2 + z'_1{}^2)] + U = \text{const.}$$

En vertu du *principe du mouvement relatif*, U ne dépend que de la position *relative* des points du système, les lois du mouvement relatif ne diffèrent pas de celles du mouvement absolu et l'équation des forces vives dans le mouvement relatif s'écrit

$$\Sigma \frac{m}{2}(x'_1{}^2 + y'_1{}^2 + z'_1{}^2) + U = \text{const.}$$

En retranchant les deux équations l'une de l'autre on trouve

(8) $$v\Sigma m x_1' + \frac{v^2}{2}\Sigma m = \text{const.}$$

ou

(9) $$\Sigma m x_1' = \text{const.}$$

ce qui est l'expression analytique du principe de réaction.

Le principe de réaction nous apparaît donc comme une conséquence de celui de l'énergie et de celui du mouvement relatif. Ce dernier principe lui-même s'impose impérieusement à l'esprit, quand on l'applique à un système isolé.

Mais dans le cas qui nous occupe, il ne s'agit pas d'un système isolé, puisque nous ne considérons que la matière proprement dite, en dehors de laquelle il y a encore l'éther. Si tous les objets matériels sont entraînés dans une translation commune, comme par exemple dans la

translation de la Terre, les phénomènes peuvent différer de ce qu'ils seraient si cette translation n'existait pas parce que l'éther peut ne pas être entraîné dans cette translation. Le principe du mouvement relatif ainsi entendu et appliqué à la matière seule s'impose si peu à l'esprit que l'on a institué des expériences pour mettre en évidence la translation de la Terre. Ces expériences, il est vrai, ont donné des résultats négatifs mais on s'en est plutôt étonné.

Toutefois une question se pose encore. Ces expériences, ai-je dit, ont donné un resultat négatif, et la théorie de LORENTZ explique ce résultat négatif. Il semble que le principe du mouvement relatif, qui ne s'imposait pas a priori, est vérifié a posteriori et que le principe de réaction devrait s'en suivre; et cependant il n'en est pas ainsi, comment cela se fait-il?

C'est qu'en réalité, ce que nous avons appelé le principe du mouvement relatif n'a été vérifié qu'imparfaitement comme le montre la théorie de LORENTZ. Elle est due à une compensation d'effets, mais:

1°. Cette compensation n'a lieu qu'en négligeant v^2, à moins de faire une certaine hypothèse complémentaire que je ne discuterai pas pour le moment.

Cela toutefois n'a pas d'importance pour notre objet, car si l'on néglige v^2, l'équation (8) donnera directement l'équation (9), c'est à dire le principe de réaction.

2°. Pour que la compensation se fasse, il faut rapporter les phénomènes, non pas au temps vrai t, mais à un certain *temps local* t' défini de la façon suivante.

Je suppose que des observateurs placés en différents points, règlent leurs montres à l'aide de signaux lumineux; qu'ils cherchent à corriger ces signaux du temps de la transmission, mais qu'ignorant le mouvement de translation dont ils sont animés et croyant par conséquent que les signaux se transmettent également vite dans les deux sens, ils se bornent à croiser les observations, en envoyant un signal de A en B, puis un autre de B en A. Le temps local t' est le temps marqué par les montres ainsi réglées.

Si alors $V = \frac{1}{\sqrt{K_0}}$ est la vitesse de la lumière, et v la translation de

la Terre que je suppose parallèle à l'axe des x positifs, on aura:

$$t' = t - \frac{vx}{V^2}.$$

3°. L'énergie apparente se propage dans le mouvement relatif suivant les mêmes lois que l'énergie réelle dans le mouvement absolu, mais l'énergie apparente n'est pas exactement égale à l'énergie réelle correspondante.

4°. Dans le mouvement relatif, les corps producteurs d'énergie électromagnétique sont soumis à une force apparente complémentaire qui n'existe pas dans le mouvement absolu.

Nous allons voir comment ces diverses circonstances résolvent la contradiction que je viens de signaler.

Imaginons un appareil producteur d'énergie électrique, disposé de telle sorte que l'énergie produite soit renvoyée dans une direction unique. Ce sera par exemple un excitateur de Hertz muni d'un miroir parabolique.

D'abord au repos, l'excitateur envoie de l'énergie dans la direction de l'axe des x, et cette énergie est précisément égale à celle qui est dépensée dans l'excitateur. Comme nous l'avons vu l'appareil *recule* et prend une certaine vitesse.

Si nous rapportons tout à des axes mobiles liés à l'excitateur, les phénomènes apparents devront être, sauf les réserves faites plus haut, les mêmes que si l'excitateur était au repos; il va donc rayonner une quantité d'énergie *apparente* qui sera égale à l'énergie dépensée dans l'excitateur.

D'autre part il subira encore une impulsion due au recul, et comme il n'est plus en repos, mais a déjà une certaine vitesse, cette impulsion produira un certain travail et la force vive de l'excitateur augmentera.

Si donc l'énergie électromagnétique *réelle* rayonnée, était égale à l'énergie électromagnétique apparente, c'est à dire comme je viens de le dire, à l'énergie dépensée dans l'excitateur, l'accroissement de force vive de l'appareil aurait été obtenue sans aucune dépense. Cela est contraire au principe de conservation. Si donc il se produit un recul c'est que l'énergie apparente n'est pas égale à l'énergie réelle et que les phénomènes dans le mouvement relatif ne sont pas exactement les mêmes que dans le mouvement absolu.

Examinons la chose d'un peu plus près. Soit v' la vitesse de l'excitateur, v celle des axes mobiles, que je ne suppose plus liés à l'excitateur, V celle de la radiation; toutes ces vitesses sont parallèles à l'axe des x positifs. Nous supposerons pour simplifier que la radiation a la forme d'une onde plane polarisée, ce qui nous donne les équations:

$$f = h = \alpha = \beta = 0$$

$$4\pi \frac{dg}{dt} = -\frac{d\gamma}{dx}, \quad -\frac{1}{4\pi V^2}\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dg}{dx}, \quad V\frac{d\gamma}{dx} + \frac{d\gamma}{dt} = 0$$

d'où:

$$\gamma = 4\pi V g$$

L'énergie réelle contenue dans l'unité de volume sera:

$$\frac{\gamma^2}{8\pi} + 2\pi V^2 g^2 = 4\pi V^2 g^2.$$

Voyons maintenant ce qui se passe dans le mouvement apparent par rapport aux axes mobiles. On a pour les champs électrique et magnétique apparents:

$$g' = g - \frac{v}{4\pi V^2}\gamma, \quad \gamma' = \gamma - 4\pi v g$$

Nous avons donc pour l'énergie apparente dans l'unité de volume (en négligeant v^2 mais non vv'):

$$\frac{\gamma'^2}{8\pi} + 2\pi V^2 g'^2 = \left(\frac{\gamma^2}{8\pi} - vg\gamma\right) + 2\pi V^2\left(g^2 - \frac{vg\gamma}{2\pi V^2}\right)$$

ou bien

$$4\pi V^2 g^2 - 2vg\gamma = 4\pi V^2 g^2\left(1 - \frac{2v}{V}\right).$$

Les équations du mouvement apparent s'écrivent d'ailleurs

$$4\pi \frac{dg'}{dt'} = -\frac{d\gamma'}{dx'}, \quad -\frac{1}{4\pi V^2}\frac{d\gamma'}{dt'} = \frac{dg'}{dx'}$$

ce qui montre que la vitesse apparente de propagation est encore V.

Soit T la durée de l'émission ; quelle sera la longueur réellement occupée par la perturbation dans l'espace ?

La tête de la perturbation est partie au temps 0 du point 0 et elle se trouve au temps t au point Vt; la queue est partie au temps T, non pas du point 0, mais du point $v'T$, parce que l'excitateur d'où elle émane a marché pendant le temps T avec une vitesse v'. Cette queue est donc à l'instant t au point $v'T + V(t-T)$. La longueur réelle de la perturbation est donc

$$L = Vt - [v'T + V(t-T)] = (V - v')T.$$

Quelle est maintenant la longueur apparente. La tête est partie au temps local 0 du point 0; au temps local t' son abscisse par rapport aux axes mobiles sera Vt'. La queue est partie au temps T du point $v'T$ dont l'abscisse par rapport aux axes mobiles est $(v'-v)T$; le temps local correspondant est

$$T\left(1 - \frac{vv'}{V^2}\right)$$

Au temps local t', elle est au point x, x étant donné par les équations :

$$t' = t - \frac{vx}{V^2}, \quad x = v'T + V(t-T)$$

d'où, en négligeant v^2 :

$$x = [v'T + V(t'-T)]\left(1 + \frac{v}{V}\right).$$

L'abscisse de ce point par rapport aux axes mobiles sera

$$x - vt' = (v'T - VT)\left(1 + \frac{v}{V}\right) + Vt'.$$

La longueur apparente de la perturbation sera donc

$$L' = Vt' - (x - vt') = (V - v')T\left(1 + \frac{v}{V}\right) = L\left(1 + \frac{v}{V}\right).$$

L'énergie réelle totale (par unité de section) est donc

$$\left(\frac{\gamma^2}{8\pi} + 2\pi V^2 g^2\right) L = 4\pi V^2 g^2 L,$$

et l'énergie apparente

$$\left(\frac{\gamma'^2}{8\pi} + 2\pi V^2 g'^2\right) L' = 4\pi V^2 g^2 L\left(1 - \frac{2v}{V}\right)\left(1 + \frac{v}{V}\right) =$$
$$= 4\pi V^2 g^2 L\left(1 - \frac{v}{V}\right).$$

Si donc $J\,dt$ représente l'énergie réelle rayonnée pendant le temps dt, $J\,dt\left(1 - \frac{v}{V}\right)$ représentera l'énergie apparente.

Soit $D\,dt$ l'énergie dépensée dans l'excitateur, elle est la même dans le mouvement réel et dans le mouvement apparent.

Il reste à tenir compte du recul. La force du recul multipliée par dt est égale à l'accroissement de la quantité de mouvement du fluide fictif, c'est à dire à

$$dt\,K_0\,J\,V = \frac{J}{V}\,dt$$

puisque la quantité de fluide créée est $K_0\,J\,dt$ et sa vitesse V. Le travail du recul est donc :

$$-\frac{v'\,J\,dt}{V}.$$

Dans le mouvement apparent, il faut remplacer v' par $v'-v$ et J par $J\left(1 - \frac{v}{V}\right)$.

Le travail apparent du recul est donc :

$$-\frac{(v'-v)\,J\,dt}{V}\left(1 - \frac{v}{V}\right) = J\,dt\left(-\frac{v'}{V} + \frac{v}{V} + \frac{v\,v'}{V^2}\right).$$

Enfin dans le mouvement apparent, il faut tenir compte de la force complémentaire apparente dont j'ai parlé plus haut (4°). Cette force complémentaire est égale à

$$-\frac{vJ}{V^2}$$

et son travail en négligeant v^2 est $-\frac{vv'}{V^2}\,J\,d\tau$.

Cela posé, l'équation des forces vives dans le mouvement réel s'écrit:

$$(10) \qquad J - D - \frac{v' J}{V} = 0.$$

Le premier terme représente l'énergie rayonnée, le second la dépense et le troisième le travail du recul.

L'équation des forces vives dans le mouvement apparent s'écrira:

$$(11) \qquad J\left(1 - \frac{v}{V}\right) - D + J\left(-\frac{v'}{V} + \frac{v}{V} + \frac{v v'}{V^2}\right) - \frac{v v'}{V^2} J = 0.$$

Le premier terme représente l'énergie apparente rayonnée, le second la dépense, le troisième le travail apparent du recul, et le quatrième le travail de la force apparente complémentaire.

La concordance des équations (10) et (11) dissipe l'apparence de contradiction signalée plus haut.

Si donc, dans la théorie de Lorentz, le recul peut avoir lieu sans violer le principe de l'énergie, c'est que l'énergie apparente pour un observateur entraîné avec les axes mobiles n'est pas égale à l'énergie réelle. Supposons donc que notre excitateur subisse un mouvement de recul et que l'observateur soit entraîné dans ce mouvement ($v' = v < 0$), l'excitateur paraîtra immobile à cet observateur et il lui semblera qu'il rayonne autant d'énergie qu'au repos. Mais en réalité il en rayonnera moins et c'est ce qui compense le travail du recul.

J'aurais pu supposer les axes mobiles invariablement liés à l'excitateur, c'est à dire $v = v'$, mais mon analyse n'aurait pas alors mis en évidence le rôle de la force complémentaire apparente. J'ai dû pour le faire supposer v' beaucoup plus grand que v de telle sorte que je puisse négliger v^2 sans négliger $v v'$.

J'aurais pu aussi montrer la nécessité de la force complémentaire apparente de la façon suivante:

Le recul réel est $\frac{J}{V}$; dans le mouvement apparent, il faut remplacer J par $J\left(1 - \frac{v}{V}\right)$ de sorte que le recul apparent est

$$\frac{J}{V} - \frac{J v}{V^2}.$$

Il faut donc pour compléter le recul réel, ajouter au recul apparent une force complémentaire apparente

$$-\frac{Jv}{V^2}$$

(je mets le signe — parce que le recul, comme l'indique son nom, a lieu dans le sens négatif).

L'existence de la force complémentaire apparente est donc une conséquence nécessaire du phénomène du recul.

Ainsi d'après la théorie de LORENTZ le principe de réaction ne doit pas s'appliquer à la matière seule; le principe du mouvement relatif ne doit pas non plus s'appliquer à la matière seule. Ce qu'il importe de remarquer c'est qu'il y a entre ces deux faits une connexion intime et nécessaire.

Il suffirait donc d'établir expérimentalement l'un des deux pour que l'autre se trouvât établi ipso facto. Il serait sans doute moins difficile de démontrer le second; mais c'est déjà à peu près impossible puisque par exemple M. LIÉNARD a calculé qu'avec une machine de 100 Kilowatts la force complémentaire apparente ne serait que de $\frac{1}{600}$ de dyne.

De cette corrélation entre ces deux faits découle une conséquence importante; c'est que l'expérience de FIZEAU est déjà elle-même contraire au principe de réaction. Si en effet, comme l'indique cette expérience, l'entraînement des ondes n'est que partiel, c'est que la propagation *relative* des ondes dans un milieu en mouvement ne suit pas les mêmes lois que la propagation dans un milieu en repos; c'est à dire que le principe du mouvement relatif ne s'applique pas à la matière seule et qu'il faut lui faire subir au moins une correction à savoir celle dont j'ai parlé plus haut (2°) et qui consiste à tout rapporter au „temps local". Si cette correction n'est pas compensée par d'autres, on devra conclure que le principe de réaction n'est pas vrai non plus pour la matière seule.

Ainsi se trouveraient condamnées en bloc toutes les théories qui respectent ce principe, *à moins que nous ne consentions à modifier profondément toutes nos idées sur l'électrodynamique.* C'est là une idée que j'ai développée plus longuement dans un article antérieur. (Eclairage Electrique Tome V, N° 40).

ENERGY ACCELERATIONS. A STUDY IN ENERGY PARTITION AND IRREVERSIBILITY

BY

G. H. BRYAN, Sc. D., F. R. S.

In the *Philosophical Magazine* for January, Lord Rayleigh advances the view that the time-averages of the energy components of a single dynamical system are distributed according to Maxwell's Law of Partition provided that the system satisfies certain conditions. These conditions appear to require that the system shall at some time or other pass through every possible distribution of coordinates and velocities consistent with the equation of energy.

It is certain that the majority of systems occurring in ordinary dynamics do not satisfy any such condition. It seems to me that our knowledge of the properties of matter tends to make us disbelieve that such a condition may be assumed as necessarily holding good in any systems of molecules except those systems of perfectly elastic colliding spheres or rigid bodies which are proved by Messrs Watson & Burbury and others to represent the properties of an ideal perfect gas. The tendency of atoms to form chemical compounds and to arrange themselves in crystalline groups, the phenomena of change of state, the coexistence of a number different phases all appear to indicate that the molecules of matter instead of passing through all possible configurations consistent with the energy-equation tend to distribute themselves about certain configurations and to entirely avoid other configurations.

In the problem now considered, the probability that the coordinates of a system shall lie between assigned limits is supposed to be given,

and from this it is required to investigate the distribution of velocities in order that the state of the system may be stationary.

The probability that the coordinates of the molecules of a body shall lie between given limits is of course a function of the controllable coordinates, such as the volume of the body, and further depends on the state of the body, its chemical composition, crystalline structure, and so forth. The distribution of coordinates at any instant is not theoretically really independent of the distribution of velocities at that instant, and we may imagine that with the aid of MAXWELL's „demons" it would be possible to utilise the relation between the two distributions to obtain perpetual availability. As however it is physically impossible to control or observe the motions of individual molecules, we may assume that the proper measure of the probable distribution of coordinates, estimated according to the best of our knowledge of the state of a body is one which does not depend on the motions of the molecules and remains independent of the time so long as the energy and controllable coordinates of the system are constant. This assumption is convenient for mathematical calculation but the properties of systems in which it does not to hold good are also capable of theoretical investigation and discussion.

The method which it is now proposed to apply to this problem consists in obtaining expressions for the *second* differential coefficients with respect to the time of squares and products of velocities such as enter into the expression for the kinetic energy of the system. I propose to call these second differential coefficients the *accelerations* of the energy components in question from their analogy with the accelerations represented by the second differential coefficients of the coordinates. This nomenclature, I find, makes it easier to think clearly of the effects under consideration. From the expressions thus obtained, equations of energy equilibrium are found, as well as conditions of stability for the stationary state, and these have so close an analogy with the temperature condition of thermodynamics as to suggest that they may possibly afford the true clue to the partition of energy problem, while the limitations required by these conditions may not improbably explain the failure of MAXWELL's Law of Partition of Energy to account for many physical phenomena. The method has the further advantage of suggesting a dynamical basis for the phenomena of *irreversibility*, which is not incompatible with the assumption that any motion of the sys-

tem is equally probable with the reverse motion. In this paper it is proposed to apply the method to a few of the simplest possible illustrative examples, leaving a more general solution of the problem for future investigation. The present exemples will sufficiently indicate the characteristic features of the results to which the method leads.

EXAMPLE I. *Rectilinear motion of a single particle.* Consider a particle of mass m moving along the axis of x in a field of force, the potential energy of the particle due to the field being V a given function of x. Then the rate of increase of its kinetic energy is given by

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = mv\frac{dv}{dt} = vX = -v\frac{dV}{dx}$$

where X is the force on the particle.

Suppose now that the actual motion of the particle is unknown and we require to find out what we can about the probable motion from probability considerations. Let the assumption be made that for any given position of the particle the probability of its moving with a given velocity is equal to the probability of its moving with the reverse velocity. In other words the probability of v lying between q and $q+dq$ is assumed to be equal to the probability of its lying between $-q$ and $-q-dq$. Then it is clear that the estimated average rate of increase of kinetic energy is zero since the probabilities of this rate of increase having equal positive and negative values are equal. Now let us form the second differential coefficient of $\frac{1}{2}mv^2$ We get

$$\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = X\frac{dv}{dt} + v\frac{dX}{dt} = \frac{X^2}{m} + v\frac{dX}{dx}\frac{dx}{dt}$$
$$= \frac{X^2}{m} + v^2\frac{dX}{dx} = \frac{1}{m}\left(\frac{dV}{dx}\right)^2 - v^2\frac{d^2V}{dx^2}$$

Now let $f(x)\,dx$ be the probability that the coordinate may lie between x and $x+dx$, and $\phi(v)\,dv$ the probability that the velocity may lie between v and $v+dv$. Multiply the last equation by $f(x)dx\phi(v)dv$, and integrate. Then using square brackets to denote mean values we have

$$\left[\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)\right] = \frac{1}{m}\left[\frac{dV^2}{dx^2}\right] - [v^2]\left[\frac{d^2V}{dx^2}\right] \qquad (1)$$

The left hand side denotes what we shall call the *mean acceleration of the kinetic energy* of the particle. The significance of the mean values will be more easily realised if we think of a *number* of particles distributed according to a stationary law, the probability of given coordinates and velocities being proportional to the *number* of particles having those coordinates & velocities.

The conditions for a stationary distribution require that the mean acceleration of energy shall be zero just the same as conditions of equilibrium in statics require that the accelerations of the bodies of the system shall be zero. The equations representing these conditions we shall call *equations of energy equilibrium.* For the present case the equation of energy equilibrium gives

$$\left[\frac{1}{2}mv^2\right] = \frac{\left[\left(\frac{dV}{dx}\right)^2\right]}{2\left[\frac{d^2V}{dx^2}\right]} \tag{2}$$

We see at once that energy-equilibrium is impossible unless the mean value of d^2V/dx^2 is positive. But even if the particle is moving in a region in which d^2V/dx^2 is everywhere negative this condition may still be brought about by supposing the region bounded by perfectly elastic walls the effect of the forces called into play during impact being to increase the mean value of d^2V/dx^2 by a finite amount.

The condition of stability of energy equilibrium is obtained by putting

$$\left[\frac{1}{2}mv^2\right] = T_0 + \varepsilon$$

where T_0 is the mean kinetic energy determined by the equation of energy equilibrium, and ε is a small variation in the kinetic energy which may be due to initial disturbance. We thus obtain

$$\frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = -\frac{2}{m}\left[\frac{d^2V}{dx^2}\right]\varepsilon$$

For stability the variations in ε must be periodic, and this condition will be satisfied if $[d^2V/dx^2]$ is positive. Thus the condition of energy equilibrium involves in this instance the condition of stability. If the

initial mean kinetic energy is $T_0 + a$ and its initial rate of change is zero then on the hypothesis that the coefficients remain constant in the equation of energy acceleration we have at any succeeding instant

$$\left[\frac{1}{2} mv^2\right] = T_0 + a \cos nt \qquad \text{where } n^2 = \frac{2}{m}\left[\frac{d^2 V}{dx^2}\right]$$

and the time average of the mean kinetic energy from time 0 to time t is

$$= T_0 + \frac{a \sin nt}{nt}$$

an expression initially equal to $T_0 + a$ but which soon approaches the limiting value T_0 when the time-interval contains a considerable number of periods. In this way the mean energy of the system tends towards its equilibrium value, and the tendency is moreover unaffected by the reversal of the initial velocity. In a system with one degree of freedom this is as far we can get in reconciling irreversible transformations of energy with the equations of motion of a reversible dynamical system, but when there are a large number of degrees of freedom, and the corresponding periods of energy oscillation are *incommensurable,* it is clear that the initial deviation from the equilibrium distribution will never recur, and we may be sure that the energy at any instant will only fluctuate slightly about its mean value.

If the total energy of the particle be given to be E the equation of energy requires that

$$E = \tfrac{1}{2} mv^2 + V$$

This gives on multiplying by $f(x)\, dx\, \Phi(v)\, dv$ and integrating

$$\mathrm{E} = \left[\frac{1}{2} mv^2\right] + \left[V\right] \qquad \text{where} \left[V\right] = \int V \Phi(x)\, dx$$

whence a necessary condition for energy equilibrium is

$$E = \frac{\left[\left(\frac{dV}{dx}\right)^2\right]}{2\left[\frac{d^2 V}{dx^2}\right]} + \left[V\right]$$

and the law of probability of distribution of coordinates must be such as to satisfy this condition. This law of distribution thus depends on the energy E, affording an analogy with the thermodynamical property that the state of a body depends on one variable (energy or temperature) besides the controllable coordinates of the body.

If we assume a known relation to exist between the distributions of coordinates and velocities, the frequency function instead of being $f(x)\,\Phi(v)\,dx\,dv$ must be taken to be $F(x, v)\,dx\,dv$ and in the equation of mean acceleration of kinetic energy (1), $[v^2]\,[d^2V/dx^2]$ must be replaced by $[v^2\,d^2V/dx^2]$. The conclusions will probably be of somewhat the same general character as in the case considered, but will not admit of such simple mathematical discussion.

For simple harmonic motion, the equation of energy-equilibrium may be easily verified, for we have $x = a\ sin\ nt$, $v = a\ n\ cos\ nt$, $V = \frac{1}{2}\, n^2 mx^2$ $dV/dx = n^2\,mx$, $d^2V/dx^2 = n^2 m$, also $f(x)$ the probability function $\propto 1/v \propto (a^2 - x^2)^{-\frac{1}{2}}$. Hence the formula gives

$$\left[\frac{1}{2}mv^2\right] = \frac{\displaystyle\int_{-a}^{a} \frac{n^4 m^2 x^2}{\sqrt{(a^2 - x^2)}}\,dx}{\displaystyle 2\int_{-a}^{a} \frac{n^2 m}{\sqrt{(a^2 - x^2)}}\,dx} = \frac{n^2 m \displaystyle\int a^2 \sin^2 nt\,dt}{2\displaystyle\int dt} = \frac{n^2 a^2 m}{4}$$

(the time integrals being taken over a half period or quarter period) a result agreeing with that found by calculating the time average of $\frac{1}{2}\,mv^2$ or $\frac{1}{2}\,a^2\,n^2\,m\,cos^2 nt$.

Example 2. *Two particles in a straight line attracting or repelling each other.*

Let two particles m_1 and m_2 at points x_1 and x_2 be moving with velocities v_1 and v_2 in a straight line under a field of external force, and a force between them which is a function of their distance apart $x_2 - x_1$.

The potential energy of the system is $V = V_1 + V_2 + V_{12}$
where V_1 = potential energy of m_1 due to field, a function of x_1
V_2 = potential energy of m_2 due to field, a function of x_2
V_{12} = mutual potential energy, a function of $x_2 - x_1$.

Then

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2\right) = -v_1 \frac{dV}{dx_1} = -v_1\left(\frac{dV_1}{dx_1} + \frac{dV_{12}}{dx_1}\right)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m_2 v_2^2\right) = -v_2 \frac{dV}{dx_2} = -v_2\left(\frac{dV_{12}}{dx_2} + \frac{dV_2}{dx_2}\right)$$

Hence

$$\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2} m_1 v_1^2\right) = -\frac{dv_1}{dt}\frac{dV}{dx_1} - v_1\left(v_1 \frac{d}{dx_1} + v_2 \frac{d}{dx_2}\right)\frac{dV}{dx}$$

$$= \frac{1}{m_1}\left(\frac{dV}{dx_1}\right)^2 - v_1^2 \frac{d^2 V}{dx_1^2} - v_1 v_2 \frac{d^2 V}{dx_1\, dx_2}$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2} m_2 v_2^2\right) = \frac{1}{m_2}\left(\frac{dV}{dx_2}\right)^2 - v_2^2 \frac{d^2 V}{dx_2^2} - v_1 v_2 \frac{d^2 V}{dx_1\, dx_2}$$

Assuming $f(x_1, x_2)\, dx_1\, dx_2$ to represent the probability of the two particles lying between the points x_1, x_2 and $x_1 + dx_1$, $x_2 + dx_2$ respectively, we proceed to replace the expressions by their mean values as in Example 1.

Now

$$\frac{d^2 V}{dx_1\, dx_2} = \frac{d^2 V_{12}}{dx_1\, dx_2} = -\frac{d^2 V_{12}}{dx_1^2} = -\frac{d^2 V_{12}}{dx_2^2}$$

showing that $[d^2 V / dx_1\, dx_2]$ is usually different to zero, and the mean product $[v_1\, v_2]$ enters into the equations of energy equilibrium unless for some reason its value is zero

(*a*) *If this happens to be the case* the equations of energy equilibrium give

$$\left[\frac{1}{2} m_1 v_1^2\right] = \frac{\left[\left(\frac{dV}{dx_1}\right)^2\right]}{2\left[\frac{d^2 V}{dx_1^2}\right]}, \text{ and } \left[\frac{1}{2} m_2 v_2^2\right] = \frac{\left[\left(\frac{dV}{dx_2}\right)^2\right]}{2\left[\frac{d^2 V}{dx_2^2}\right]} \qquad (3)$$

(*b*) *If further the potential energy is wholly mutual,* then $V_1 = V_2 = 0$ and $V = V_{12}$ giving in this case

$$\frac{dV}{dx_1} = -\frac{dV}{dx_2} \quad \text{and} \quad \frac{d^2V}{dx_1^2} = \frac{d^2V}{dx_2^2}$$

Hence

$$\left[\frac{1}{2} m_1 v_1^2\right] = \left[\frac{1}{2} m_2 v_2^2\right]$$

or MAXWELL'S Law of Partition of Energy holds good.

This will not, however, be the case as a general result if the potential energy of the field be different from zero.

There are, however, certain conditions under which the result still holds good. One case in which these conditions are satisfied is when $f(x_1, x_2) = f(x_2, x_1)$ and V_1 is the same function of x_1 that V_2 is of x_2; in other words when the probability of any given position of the particles is equal to the probability of the position obtained by interchanging the particles, and the forces on the two particles are equal for equal values of their coordinates.

In the fields of force commonly considered in Theoretical Dynamics, the force on a particle for given values of its coordinates is proportional to the mass of the particle, not independent of its mass as the last conditions assume.

But the question now arises, Does the mean product $[v_1 \ v_2]$ necessarily vanish? To answer this question, we must form the second differential coefficient of $[v_1 \ v_2]$ with respect to the time. We find

$$\frac{d^2}{dt^2}(v_1 v_2) = \frac{2}{m_1 m_2} \frac{dV}{dx_1} \frac{dV}{dx_2} - \left(\frac{v_1^2}{m_2} + \frac{v_2^2}{m_1}\right) \frac{d^2V}{dx_1 \, dx_2}$$
$$- v_1 v_2 \left(\frac{1}{m_1} \frac{d^2V}{dx_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{d^2V}{dx_2^2}\right)$$

In order that $[v_1 \ v_2]$ may always vanish, its second differential coefficient with respect to t must vanish, and therefore also

$$2\left[\frac{dV}{dx_1}\frac{dV}{dx_2}\right] - \left[m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2\right]\left[\frac{d^2V}{dx_1 \, dx_2}\right] = 0$$

This condition is a necessary consequence of the other two (3) *if there is no external field of force,* for in this case

$$\frac{dV}{dx_1}\frac{dV}{dx_2} = -\left(\frac{dV}{dx_1}\right)^2 = -\left(\frac{dV}{dx_2}\right)^2$$

$$\frac{d^2V}{dx_1\,dx_2} = -\frac{d^2V}{dx_1{}^2} = -\frac{d^2V}{dx_2{}^2}$$

Hence it follows that in the case of binary encounters in one dimension between molecules in the absence of an external field of force Maxwell's Law of Partition of Energy holds good and there is no correlation of velocity.

Let us now investigate the general conditions of energy equilibrium when the field of external force does not vanish. For this purpose write X_1, X_2 for the forces on the particles due to the field R, for their mutual reaction, so that

$$X_1 = -\frac{dV_1}{dx_1} \quad X_2 = -\frac{dV_2}{dx_2} \quad R = -\frac{dV_{12}}{dx_1} = +\frac{dV_{12}}{dx_2}$$

also let

$$\xi_1 = -\frac{dX_1}{dx_1} = \frac{d^2V_1}{dx_1{}^2},\ \xi_2 = -\frac{dX_2}{dx_2} = \frac{d^2V_2}{dx_2{}^2},\ \rho = \frac{d^2V_{12}}{dx_1{}^2} = \frac{d^2V_{12}}{dx^2_2} = -\frac{d^2V_{12}}{dx_1dx_2}$$

Then we obtain

$$m_1{}^2\frac{d^2}{dt^2}\left[\frac{1}{2}v_1{}^2\right] = [(X_1+R)^2] - m_1[v_1{}^2][\xi_1+\rho] + m_1[v_1\,v_2][\rho]$$

$$m_2{}^2\frac{d^2}{dt^2}\left[\frac{1}{2}v_2{}^2\right] = [(X_2-R)^2] - m_2[v^2{}_2][\xi_2+\rho] + m_2[v_1\,v_2][\rho]$$

$$m_1\,m_2\frac{d^2}{dt^2}[v_1\,v_2] = 2[(X_1+R)(X_2-R)] + (m_1[v_1{}^2] + m_2[v_2{}^2])[\rho]$$
$$- [v_1\,v_2](m_2[\xi_1+\rho] + m_1[\xi_2+\rho])$$

Whence by determinants the condition that the accelerations of $[\frac{1}{2}v_1{}^2]$ $[\frac{1}{2}v_2{}^2]$ and $[v_1 v_2]$ should vanish gives

$$[m_1 v_1{}^2] : \begin{vmatrix} [(X_1 + R)^2] & , \quad 0 & , \quad m_1 [\rho] \\ [(X_2 - R)^2] & , -[\xi_2 + \rho], & m_2 [\rho] \\ 2[(X_1 + R)(X_2 - R)], & [\rho] & , m_2 [\xi_1 + \rho] + m_1 [\xi_2 + \rho] \end{vmatrix}$$

$$= [m_2 v_2{}^2] : \begin{vmatrix} [(X_1 + R)^2] & , -[\xi_1 + \rho], & m_1 [\rho] \\ [(X_2 - R)^2] & , \quad 0 & , \quad m_2 [\rho] \\ 2[(X_1 + R)(X_2 - R)], & [\rho] & , -m_2 [\xi_1 + \rho] - m_1 [\xi_2 + \rho] \end{vmatrix}$$

$$= [v_1 v_2] : \begin{vmatrix} [(X_1 + R)^2] & , -[\xi_1 + \rho], & 0 \\ [(X_2 - R)^2] & , \quad 0 & , -[\xi_2 + \rho] \\ 2[(X_1 + R)(X_2 - R)], & [\rho] & \cdot \quad [\rho] \end{vmatrix}$$

$$= \quad 1 \quad : \begin{vmatrix} -[\xi_1 + \rho], & 0 & , \quad m_1 [\rho] \\ 0 & , -[\xi_2 + \rho], & m_2 [\rho] \\ [\rho] & , \quad [\rho] & , -m_2 [\zeta_1 + \rho] - m_1 [\xi_2 + \rho] \end{vmatrix} \quad (4)$$

If we write these equations in the abbreviated form

$$\frac{[m_1 v_1{}^2]}{A} = \frac{[m_2 v_2{}^2]}{B} = \frac{[v_1 v_2]}{H} = \frac{1}{C}$$

then for any value of λ we obtain

$$[(m_1 v_1 + \lambda m_2 v_2)^2] = \frac{A m_1 + 2 \lambda m_1 m_2 H + \lambda^2 B m_2}{C}$$

and since the left hand side is essentially positive the condition for energy-equilibrium to be possible is that the right hand side must be essentially positive. Hence

(I) A and B must be of the same sign as C,

(II) $AB > m_1 m_2 H^2$.

The conditions may otherwise be expressed by saying that for all values of λ, the expressions

$$\begin{vmatrix} 0 & , m_1 & , m_2\lambda^2 & , m_1 m_2 \lambda \\ [(X_1+R)^2] & ,-[\xi_1+\rho], & 0 & , m_1[\rho] \\ [(X_2-R)^2] & , 0 & ,-[\xi_2+\rho], & m_2[\rho] \\ 2[(X_1+R)(X_2-R)], & [\rho] & , [\rho] & , m_1[\xi_2+\rho]+m_1[\xi_1+\rho] \end{vmatrix}$$

and

$$\begin{vmatrix} -[\xi_1+\rho], & 0 & , m_1[\rho] \\ 0 & ,-[\xi_2+\rho], & m_2[\rho] \\ [\rho] & , [\rho] & ,-m_1[\xi_2+\rho]-m_2[\xi_1+\rho] \end{vmatrix}$$

shall be of the same sign.

The conditions of stability may be obtained by assuming that the values of $[v_1{}^2]$, $[v_2{}^2]$, $[v_1 v_2]$ differ from their equilibrium value by harmonic functions of the time of period $2\pi/p$. We thus obtain

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}p^2 m_1-[\xi_1+\rho], & 0 & , m_1[\rho] \\ 0 & , \frac{1}{2}p^2 m_2-[\xi_2+\rho], & m_2[\rho] \\ [\rho] & , [\rho] & , p^2 m_1 m_2-m_2[\xi_1+\rho]-m_1[\xi_2+\rho] \end{vmatrix} = 0$$

as the equation for determining p^2, and the condition for stability is that this equation must have real roots. The condition of stability therefore now differs from the condition that energy-equilibrium may be possible.

Example 3. — *A single particle moving in any field of force in a plane.*

Let V be the potential of the field, and to avoid introducing the constant m into the equations suppose the particle to be of unit mass. Let u, v be the velocity components and let

$$X=-\frac{dV}{dx}, \; Y=-\frac{dV}{dy}, \quad r=\frac{d^2V}{dx^2}, \quad s=\frac{d^2V}{dx\,dy}, \; t=\frac{d^2V}{dy^2}$$

We obtain

$$\frac{d^2}{dt^2}(\tfrac{1}{2}u^2) = X^2 - u^2 r \qquad\qquad - u v s$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(\tfrac{1}{2}v^2) = Y^2 \qquad\qquad - v^2 t - u v s$$

$$\frac{d^2}{dt^2}(\tfrac{1}{2}u v) = 2 X Y - u^2 s - v^2 s - u v(r + t)$$

The equations of energy equilibrium give

$$[u^2] : \begin{vmatrix} [X^2] & 0 & [s] \\ [Y^2] & [t] & [s] \\ [2XY] & [s] & [r+t] \end{vmatrix}$$

$$= [v^2] : \begin{vmatrix} [X^2] & [r] & [s] \\ [Y^2] & 0 & [s] \\ [2XY] & [s] & [r+t] \end{vmatrix}$$

$$= [u v] : \begin{vmatrix} [X^2] & [r] & 0 \\ [Y^2] & 0 & [t] \\ [2XY] & [s] & [s] \end{vmatrix}$$

$$= \ 1 \ : \begin{vmatrix} [r] & 0 & [s] \\ 0 & [t] & [s] \\ [s] & [s] & [r+t] \end{vmatrix} \qquad (5)$$

We notice the following results.

(1) The mean value $[uv]$ does not necessarily vanish. The condition of its vanishing reduces to

$$[s]\Big\{[t][X^2] + [r][Y^2]\Big\} - 2[r][t][XY] = 0$$

This is satisfied in particular by

$$[XY] = 0 \text{ and } [s] = 0$$

as we should expect from general considerations.

(2) The mean values $[u^2]$ and $[v^2]$ are not equal unless the following condition is satisfied:

$$[X^2][t]^2 - [Y^2][r]^2 + [X^2 - Y^2]\{[r][t] - 2[s]^2\}$$
$$+ 2[XY]\{[r] - [t]\}[s] = 0.$$

This is satisfied in particular by

$$[X^2] = [Y^2] \text{ and } [r] = [t].$$

From these two results we may say that $[u^2] = [v^2]$ and $[uv] = 0$ if the probable field of force be isotropic but not otherwise except when certain complicated conditions are satisfied. The ordinary transformation formulae however show that there is always one pair of axes for which $[uv] = 0$ and $[u^2]$ and $[v^2]$ are a maximum and minimum respectively.

(3) The fourth determinant in equations (5) reduces to

$$[r + t]\{[r][t] - [s]^2\}$$

This vanishes if $[r + t] = 0$, that is if the mean value of $d^2V/dx^2 + d^2V/dy^2 = 0$. It follows that if the field of force is known to satisfy LAPLACE's Equation, we shall have a failing case in which the distribution of squares and products of velocities may be expected to assume an altogether exceptional character.

Even in the corresponding problem in three dimensions, the property that the Newtonian potential satisfies LAPLACE's equation in free space cannot fail to produce *some* modifications in the equations of energy equilibrium when the law of force is that of the inverse square, but whether such modifications have any physical interpretation in cosmic phenomena must be regarded, at any rate for the present, as a matter of pure speculation.

I have formed the determinant for the three dimensional problem corresponding to that just considered but it does not appear that the mean value of $\nabla^2 V$ is in this case a factor of the determinant.

Summary. — (1). Considering the matter as a problem in pure dyna-

mics, it is now obvious that a study of the accelerations or second differential coefficients with respect to the time of the squares and products of velocities of a dynamical system, will enable us to determine the law of partition of energy in that system, and to find the mean values of these squares and products in order that the state may be stationary, if we know the law of probability of distribution of the coordinates of the particles or bodies forming the system.

(2) The present method enables us to account for irreversible phenomena in a system the elements of which satisfy the equations of reversible dynamics. According to this hypothesis, the property that „heat always tends to flow from a hotter to a colder body" would have the following dynamical interpretation: „When two systems A and B are brought within each other's influence, then if a certain inequality is satisfied, energy will be accelerated from one system to the other and the sign of the inequality will determine whether the acceleration takes place from A to B or from B to A." The inequality involving, as it will, only squares and products of velocities, its sign will be unaltered by reversing all the velocities of the system, hence the difficulties encountered in connection with the study of the kinetic theory when the question of reversibility isint roduced in connection with Boltzmann's Minimum or H.-Theorem, will be obviated.

(3) We have seen (Example 2) that in the case of binary encounters in one dimension in a field of external force, Maxwell's Law of Partition of Energy does not necessarily hold good. From the nature of the mathematical reasoning it should be evident that what holds good in this case, where the field of force is supposed to be due to a fixed disturbing body, is also true in the more general case when the disturbing body is moving. Without examining more complicated cases, we can see how it may happen that in the case of a polyatomic gas, in which the intermolecular forces are finite, the partition of energy between the various atoms of a molecule may not necessarily follow Maxwell's Law.

(4) The consideration (Example 3) of a single particle moving in a field of force leads us to generalise for the case of a particle in a field due to the action of other particles. The results discussed above afford evidence for the possibility that in a non-isotropic solid, the mean squares of the velocity components of an atom in different directions may be unequal, and the mean products of the velocity components may not vanish unless the axes of reference are chosen in certain directions.

(5) We have seen that the law of distribution of coordinates must be such that certain conditions are satisfied in order that a stationary distribution of squares and products of velocities may be *possible*. Moreover certain other conditions, which may or may not be identical with these, must be satisfied in order that the distribution may be *stable*. These properties naturally suggest a physical interpretation in the phenomena of change of state.

If a distribution of energy is unstable, and a slight disturbance be given to the system, which causes one portion of it to have slightly less than its equilibrium share of energy and another portion slightly more, then from the general properties of unstable equilibrium we should infer that energy will be accelerated from the parts with lesser to the parts with greater energy, thus increasing the unequal distribution of the energy. Now this is very like what happens in the phenomena of liquefaction of a gas or solidification of a liquid, when energy in the form of latent heat passes from the portion of the substance in the lower state to that in the higher state. Instability may also lead to an increase in the mean kinetic energy of the system at the expense of the potential energy or *vice versâ and* this may possibly find an interpretation in certain chemical phenomena.

(6) In the simple examples already considered we have been led to a study of the mean values of products of velocity components which do not enter into the expression for the kinetic energy, and we have found that these mean products do not necessarily vanish. This result is practically identical with that put forward by Mr. BURBURY in many recent papers, and in particular in his treatise on the *Kinetic Theory of Gases*, in which he finds that the velocities of neighbouring molecules become *correlated*. In the most general case of n particles each having three degrees of freedom, there will be $3n$ velocity components, and if the correlation is of the most general character possible we shall have to examine the mean values of the $\frac{1}{2}\, 3n\,(3n + 1)$ squares and products of velocities; the number $\frac{1}{2}\, 3n\,(3n + 1)$ will therefore represent the number of rows and columns which will enter into the determinants required for the investigation. From this will be readily realised the difficulty of a general investigation, or indeed of the investigation of any but the simplest cases.

(7) On the other hand even if we pass from the case of a system of particles to a dynamical system of the most general character satisfying

LAGRANGE's equations it is always *theoretically* possible to write down expressions for the accelerations of the squares and products of the generalised velocities, or momenta, or both.

If then the ether be assumed to be amenable to the fundamental equations of dynamics the doctrine of energy accelerations enables us theoretically to discuss the partition of energy and correlation existing in a stationary state between the molecules and the ether.

(8) If we pass from the case of finite intermolecular forces to the case of a system of colliding molecules modifications will have to be made in the equations similar to those made in ordinary dynamics in passing from a system of finite forces to the limiting case of impulsive forces. This will bring us back to the ordinary methods of the Kinetic Theory of Gases.

The theory put forward in the present paper is of course of a somewhat tentative character, and it must be left for future investigation to deal with its applications to more complicated systems approaching more nearly to the systems with which we have to deal in molecular physics. But I cannot help thinking that the present method may help to clear up many of the difficulties associated with dynamical interpretations of thermal phenomena.

If personal opinions are of any use in such discussions, I can only say that for some years past the problem of accounting for irreversible phenomena on dynamical principles has seemed to me to be of insuperable difficulty, now the main difficulty appears practically removed and I find it perfectly easy to form a clear mental conception of a dynamical system reproducing the irreversible heat properties of matter.

The study of energy accelerations cannot fail to lead to interesting results in connection with any attempts that may be made to formulate kinetic theories of solids and liquids corresponding to the Kinetic Theory of Gases, or to account for divergences from MAXWELL's Law of Partition of Energy between the degrees of freedom of a polyatomic gas or between the molecules of a gas and the ether.

Bangor, August. 1900.

UEBER DIE BESTIMMUNG DER ARBEIT, WELCHE DIE VERWANDTSCHAFT LEISTEN KANN

VON

ERNST COHEN

(nach gemeinschaftlichen Versuchen mit Herrn **A. W. Visser.**)

1. Unter der gleichnamigen Aufschrift findet sich in VAN 'T HOFFS Etudes de dynamique Chimique [1]) ein Kapitel, in welchem er die Arbeit berechnet, welche geleistet wird, wenn ein Salz, z. B. $FeSO_4 . 6\,H_2O$ sich des Kristallwassers eines anderen wasserhaltigen Salzes, z. B. des $MgSO_4 . 7\,H_2O$ bemächtigt.

Der dort gegebenen Rechnung liegen noch die älteren G. WIEDEMANNSCHEN Dampfdruckmessungen an kristallwasserhaltigen Salzen zu Grunde; dieselben waren bereits im Jahre 1874 ausgeführt worden [2]).

Nun hat aber bekanntlich FROWEIN [3]) nachgewiesen, dass die Resultate dieser Messungen den Thatsachen nicht entsprechen.

Berechnet man nämlich unter Zugrundelegung der bekannten Gleichung [4])

$$q = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\, l.\, \frac{F_1}{F_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

die Werte von q bei verschiedenen Salzen aus den zugehörigen Dampf-

[1]) Siehe VAN 'T HOFF—COHEN, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam-Leipzig 1896. S. 242.

[2]) Journ. für pract. Chem. N. F. 9, 338 (1874).

[3]) Dissertation, Amsterdam 1887. Zeitschrift für phys. Chem. 1, 1 und 362 (1887).

[4]) l. c.

druckmessungen und vergleicht diese Werte mit den kalorimetrisch von THOMSEN erhaltenen, so entsteht folgende Uebersicht:

Tabelle 1.

Formel des Salzes.	Werthe von Q		
	Kalorimetrisch bestimmt.	Aus d. Dampfdrucken berechnet.	
		Aeltere Daten.	Nach FROWEINS Versuchen.
$CuSO_4 . 5 H_2O$	3410	2340	3340
$BaCl_2 . 2 H_2O$	3830	7250	3815
$MgSO_4 . 7 H_2O$	3700	106	3990
$ZnSO_4 . 7 H_2O$	3417	—21	3440
$ZnSO_4 . 6 H_2O$	2178	—	2280
$Na_2 HPO_4 . 12 H_2O$	2240	—	2242

aus welcher sich einerseits aufs deutlichste ergiebt, dass die älteren Bestimmungen unrichtig sind, andrerseits aber auch dass die obige thermodynamische Gleichung den Thatsachen entspricht. Dieselbe hat darum auch später schon in verschiedenen Fällen Anwendung gefunden. [1])

Der grosse Vorteil dieser Gleichung liegt darin, dass dieselbe gestattet experimentell bestimmte Dampfdrucke kristallwasserhaltiger Salze rechnerisch zu kontrollieren; diese Kontrolle ist sehr erwünscht, da sich ja bei den betreffenden Messungen, wie FROWEIN gezeigt hat, so leicht grobe Fehler einschleichen können.

2. Wir haben nun das Gleichgewicht:

$$FeSO_4 . 6 H_2O + MgSO_4 . 7 H_2O \rightleftarrows FeSO_4 . 7 H_2O + MgSO_4 . 6 H_2O$$

näher studiert. Warum wir hier die Gleichung in dieser Form, und nicht, [2])

---

[1]) Vergleiche z. B. VRIENS, Zeitschr. für phys. Chemie, 7. 194 (1891), und DOCTERS VAN LEEUWEN, ibid. 23, 33 (1897).

[2]) Siehe Studien zur chem. Dynamik. l. c.

$$FeSO_4 . 7 H_2O + MgSO_4 . 6 H_2O \rightleftarrows FeSO_4 . 6 H_2O + MgSO_4 . 7 H_2O.$$

schreiben, wird sich zeigen nach Mitteilung der betreffenden Versuchsergebnisse.

Es handelte sich also in experimenteller Hinsicht darum die Dampfdrucke des $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$ bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen und die erhaltenen Zahlen mittelst der Gleichung (1) zu kontrollieren.

Frowein hatte schon das Magnesiumsulfat untersucht; seine Ergebnisse lassen sich in nachstehender Tabelle zusammenfassen:

Tabelle 2.

Temperaturintervall.	Werthe von q.	
	Apparat A.	Apparat B.
14,95—31,05	4040 Kal.	3970 Kal.
14,95—30,75	4010	3930
20,05—30,75	4000	3985
25,75—30,75	4020	3960
Im Mittel	4020	3960

Schlussergebniss 3990 Kalorien.

Das Resultat ist ziemlich befriedigend: Thomsen fand kalorimetrisch 3700 Kalorien.

Wie man sieht, (vergleiche Tabelle 1), ist bei diesem Salz die Abweichung (290 Kal.) grösser als bei den anderen, van Frowein untersuchten Salzen.

Wir haben uns demzufolge entschlossen, die Bestimmungen für Magnesiumsulfat zu wiederholen. Wie Frowein, welcher seine Tensimeter in einem Herwigschen Wasserbade erwärmte, betont, war es

damals sehr schwer die Temperatur der benutzten grossen Wassermasse längere Zeit innerhalb $^1/_{10}$ Grades konstant zu erhalten.

Inzwischen sind zur Zeit die technischen Hilfsmittel bei derartigen Versuchen sehr viel verkommnet; mechanische Rührung durch Kleinmotoren ermöglicht es ja auf unbestimmte Zeit konstante Temperaturen zu erzielen, eine Bedingung, welcher hier Genüge geleistet werden muss, da sich das Gleichgewicht meistens ziemlich langsam einstellt.

Wir konnten somit hoffen, die bestehende Diskrepanz unter Anwendung dieser besseren Hilfsmittel zum Verschwinden bringen zu können.

Experimentelles.

1. Die Salze, d.h. das $MgSO_4 . 7 H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$ wurden mit grosser Sorgfalt hergestellt.

Käufliches Magnesiumsulfat, als purissimum bezeichnet, wurde dreimal umkristallisiert, sehr fein gepulvert und sorgfältig zwischen Leinentüchern getrocknet.

Das Ferrosulfat wurde aus Blumendraht bereitet. Derselbe wurde in Soxhlet-flaschen mit Kautschukventil unter Abschluss der Luft in verdünnter Schwefelsäure gelöst; die nach Abkühlung ausgeschiedenen Kristalle wurden in luftfreiem, eine Spur Schwefelsäure enthaltendem Wasser gelöst, und durch mehrmaliges Umkristallisieren unter Abschluss der Luft gereinigt, dann in Leinentüchern getrocknet nachdem sie zu einem feinen Pulver verrieben waren.

2. Die Dampfdruckmessungen wurden mit dem Bremer—Frowein'schen Tensimeter, in der von van 't Hoff angegebenen Form [1]) ausgeführt; als Messflüssigkeit wurde Quecksilber benutzt. Frowein hatte zwar mit Olivenöl gearbeitet, indess arbeiteten wir bei so hohen Temperaturen, dass die beobachteten Drucke auch in Quecksilber einen passenden Wert erhalten, so dass die unvermeidlichen Fehler in der Ablesung der Quecksilbersäulen nicht zu sehr ins Gewicht fielen. Die Ablesung geschah kathetometrisch.

[1]) Studien zur Chemischen Dynamik, S. 193.

Das Quecksilber war durch Schütteln mit Merkuronitrat und nachheriger Distillation in vacuo gereinigt worden.

Es wurde stets mit zwei Tensimetern zugleich gearbeitet; das Mittel der Beobachtungen wurde als Endwert in Rechnung gebracht.

Die Zeit, während welcher die Tensimeter auf konstanter Temperatur erhalten wurden, war wenigstens 24 Stunden; auch Nachts wurde also die konstante Temperatur erhalten.

In dem benutzten HERWIGSCHEN Wasserbade [1]) wurde ein unter Wasser befindlicher Rührer mittelst eines Wassermotors angetrieben.

Die Rührung war so intensiv, dass Temperaturunterschiede an verschiedenen Stellen des Bades mit den in $^1/_{10}$ Grad geteilten Thermometern, welche sich in verschiedenen Tiefen befanden, nicht nachgewiesen werden konnten.

Sämtliche Thermometer waren mit einer Normale von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg verglichen worden.

Die Temperatur wurde mittelst eines elektrischen Regulators konstant gehalten; die Schwankungen betrugen nicht mehr als 0,03 Grad.

DIE ERGEBNISSE.

1. Die nachstehenden Tabellen enthalten die Versuchsdaten.

Es bedeuten darin:

t die Temperatur.

H_1 und H_2 die beobachteten Höhen der Quecksilbersäulen.

H das auf 0° C. reduzierte Mittel dieser Höhen.

h die Tension des Wasserdampfes [2]) bei der Temperatur t.

---

[1]) Siehe WÜLLNER, Lehrbuch der Experimentalphysik, 3, 759 (1885), v. 'T HOFF, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, (Leipzig 1897) S. 47.

[2]) LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 2e Auflage (1894) S. 25 ff.

Tabelle 3.

$MgSO_4 . 7 H_2O$.				
t	H_1	H_2	H	h
30,75	19,0	19,0	18,96	32,89
40,02	38,0	38,0	37,90	54,92
41,42	42,0	41,9	41,89	59,17
43,40	48,4	48,6	48,37	65,67
47,45	64,5	64,5	64,31	80,90

2. Berechnet man unter Zugrundelegung dieser Daten den Wert von q, so entsteht folgende Tabelle:

Tabelle 4.

Temperaturintervall.	q berechnet.
30,75 — 40,02	3691 Kalorien
30,75 — 41,42	3679
30,75 — 43,40	3725
30,75 — 47,45	3755
Im Mittel	3712 Kalorien

während Thomsen kalorimetrisch 3700 Kalorien gefunden hat. [1])

[1]) Thermochem. Untersuchungen III, 135.

Die Uebereinstimmung ist jetzt sehr befriedigend: es verschwindet somit die Diskrepanz von welcher oben die Rede war.

3. Die Messungen am Ferrosulfat führten zu den folgenden Zahlenwerten.

Tabelle 5.

$FeSO_4 . 7 H_2O$				
t	H_1	H_2	H	$h.$
30,67	21,8	21,8	21,76	32,74
39,96	40,0	40,0	39,94	54,75
44,45	53,0	53,0	52,86	49,36
46,43	59,8	59,8	59,63	76,80

Berechnet man nach Gleichung (1) den Wert von q, so findet man:

Tabelle 6.

Temperaturintervall.	q berechnet.
30,67 — 39,96	1907 Kalorien
30,67 — 44,45	1916
30,67 — 46,43	1914
Im Mittel	1912 Kalorien

Kalorimetrisch ist dieser Wert bis dahin, so weit mir bekannt, niemals bestimmt worden, so dass von dieser Seite eine Kontrolle nicht möglich ist.

4. Vergleichen wir nun in erster Linie die Ergebnisse unserer Dampfdruckmessungen mit denjenigen WIEDEMANNS, welche in nachstehender Tabelle eingetragen sind,

Tabelle 7.

Temperatur.	Dampfdruck des $FeSO_4 . 7H_2O$	Dampfdruck des $MgSO_4 . 7H_2O$.
40°,2	40,1 mm.	46,3 mm.
50°,4	77 „	77 „
60°	131,3 „	122,5 „

so ersehen wir daraus, dass unterhalb 50°,4, wo die Dampfdrucke der beiden Salze einander gleich werden, der Druck des $MgSO_4 . 7H_2O$ grösser ist als derjenige des $FeSO_4 . 7H_2O$ während unsere Daten, wie folgende Tabelle zeigt, zu dem entgegengesetzten Resultat führen.

Tabelle 8.

Temperatur.	Dampfdruck des $FeSO_4 . 7H_2O$.	Temperatur.	Dampfdruck des $MgSO_4 . 7H_2O$.
30,67	21,76	30,75	18,96
39,96	39,94	40,02	37,90
44,45	52,86		
46,43	59,63		

Bei 40° wird also in einem Gemisch von $FeSO_4 . 7H_2O$ und $MgSO_4 . 6H_2O$ Ueberführung von Dampf stattfinden nach der Seite des $MgSO_4 . 6H_2O$ und somit $FeSO_4 . 6H_2O$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ entstehen, während WIEDEMANNS Messungen zu dem umgekehrten Ergebniss führen.

Wir schreiben deshalb die Gleichung der Umwandung:

$$FeSO_4 . 6H_2O + MgSO_4 . 7H_2O \rightleftarrows FeSO_4 . 7H_2O + MgSO_4 . 6H_2O \ldots (2)$$

5. Wir wollen jetzt die Umwandlungstemperatur der in Gleichung (2) vorgestellten Reaktion berechnen, und wählen als Ausgangspunkt Gleichung (1).

Für das Ferrosulfat gilt:

$$q_f = \frac{2\,T_1 T_2}{T_1 - T_2}\, l . \frac{_fF_1}{_fF_2} .$$

In derselben Weise für das Magnesiumsulfat:

$$q_m = \frac{2\,T_1 T_2}{T_1 - T_2}\, l . \frac{_mF_1}{_mF_2} .$$

Bei der Umwandlungstemperatur T_1 ist $_fF_1 = {_mF_1}$; es ist dann

$$q_f = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\, l . \frac{_mF_1}{_fF_2}$$

und

$$q_m = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\, l . \frac{_mF_1}{_mF_2}$$

$$(q_m - q_f) = \frac{2\,T_1\,T_2}{T_1 - T_2}\, l . \frac{_fF_2}{_mF_2}$$

somit:

$$\text{oder}^{1)}\quad T_1 = \frac{(q_m - q_f)\,T_2}{(q_m - q_f) - 2\,T_2\, l . \frac{_fF_2}{_mF_2}} \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

[1]) Diese Gleichung ist identisch mit derjenigen, welche sich in den Studien zur chem. Dynamik, Seite 247 findet, und welche lautet: $l . \frac{_2S_S}{_1S_S} = \frac{q}{2T} \frac{(P - T)}{P}$

Berechnet man nun unter Verwendung der gefundenen Zahlen bei 40°,02 den Wert von T_1, d.h. setzt in Gleichung (3) ein:

$$q_m - q_t = 3712 - 1912 = 1800 \text{ nach den Tabellen 4 und 6.}$$

$$\text{für } \frac{{}_tF_2}{{}_mF_2} = \frac{40,11}{37,90}; \text{ für } T_2\ 273 + 40,02.$$

so findet man für die Umwandlungstemperatur T_1

$$T_1 = \frac{1800 \times 313,2}{1800 - 313,2\ l.\ \frac{40,11}{37,90}}$$

$T_1 = 319,5$ also **46°,5** C.

Legen wir der Rechnung die betreffenden Zahlen für $T = 273 + 44,45$ zu Grunde, so findet man:

$$T_1 = \frac{1800 \times 317,45}{1800 - 317,45\ l.\ \frac{52,86}{51,81}}$$

$T_1 = 319,7$ also **46°,7** C.

welche Zahl mit der erstberechneten in guter Uebereinstimmung ist.

6. Bringen wir die geleistete Arbeit in die Form [1]).

$$A = q\left(\frac{P - T}{P}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

wo A die Arbeit in Kalorien ist, q die Wärmetönung, welche die Umwandlung begleitet, P die Umwandlungstemperatur, T die Temperatur, bei welcher die Umwandlung stattfindet,

[1]) Studien zur chem. Dynamik, S. 247.

so finden wir im Allgemeinen die betreffende Arbeitsleistung aus der Gleichung:

$$A = 1800 - 5{,}632\ T.$$

Auf das Studium der hier erörterten Umwandlung mittelst eines Umwandlungselements hoffe ich bald zurückzukommen.

Amsterdam,
Chemisches Universitätslaboratorium
im *November* 1900.

MIXTURES OF HYDROCHLORIC ACID AND METHYLETHER

BY

J. P. KUENEN.

In 1875 FRIEDEL [1]) discovered that methylether (B. P. — 23°.5 C.) and hydrochloric acid when brought together below zero produce a liquid which boils at 2° C.; this liquid was not a chemical compound in the usual sense: the proportion in which the two substances are present in the liquid was not always the same and moreover did not correspond to a simple molecular composition (about 6 parts of ether against 5 parts of acid). At the same time the formation of liquid at temperatures far above the boiling-point of the ether and the strong contraction of the vapour-mixture above the boiling point which he observed proved that the two substances display a strong mutual affinity. He therefore concluded that the molecules of the acid and the ether unite to form a dissociable molecular compound: these double molecules occur both in the vapour — hence the abnormally high vapour-density, — and especially in the liquid. The latter is a mixture of double-molecules and single molecules of the components.

From FRIEDEL'S observations it follows that mixtures of the substances in question have the comparatively rare peculiarity of a maximum in their boiling-points and therefore a minimum in their vapourpressures. The object of the investigation described in this paper was to trace this minimum up to the critical region and to obtain a complete pressure-temperature diagram for these mixtures. The theory of mixtures developed by VAN DER WAALS [2]) makes it very probable that mixtures

---

[1]) Compt. Rend. 81 p. 152.

[2]) KUENEN. Phil. Mag. 44 p. 199.

with a minimum-vapour-pressure combine this with a maximum in the critical temperatures. They belong therefore to a type which so far has not been fully investigated.

It was of first importance during the investigation to keep in view the possibility of irreversible chemical action, as this would naturally entirely alter the character of the mixtures. FRIEDEL had not observed chemical action, but this did not give any warrant with regard to the behaviour of the mixtures at higher temperatures.

In the course of the work it was found that even below 100° C. a chemical action takes place which increases in rapidity as the temperature rises. The chief products of the action are methylchloride and water. As the critical temperatures of the majority of the mixtures lie above 100° an important part of the research became impossible and it appeared that the combination of methylether and hydrochloric acid is unsuitable for the purpose of exploring the complete diagram for the type to which it belongs. At the same time there are so very fewr epresentations of this type which lend themselves to an investigation in the critical region, that one cannot afford to reject the combination altogether. It is proposed shortly to undertake the investigation of mixtures of acetone and chloroform.

At first no chemical action had been noticed: it is possible that the action depends upon the presence of moisture or other impurities which happened to be present in smaller quantity in the first experiments than later. It is more probable however that the difference is due to the first mixtures containing little acid the later mixtures gradually more and more. The velocity of the chemical action must have been correspondingly smaller and the results above 100° obtained with these mixtures need therefore not be completely rejected, although no great value must be attacted to the actual numbers. It is possible that the existence of chemical action at high temperatures may give rise to some doubts as to whether the phenomena observed by FRIEDEL and myself, even those far below 100°, may be ascribed to pure mixing or whether these two are influenced by the same forces. I believe these doubts to be unfounded. Whatever we may think the molecular condition of the mixtures to be, — whether we assume the formation of double molecules or not, — the essential difference between the progressing chemical reaction which gradually changes the condition and the character of the mixtures on the one side and the forces which bring about the immediate equili

brum on the other can not be denied. An equally distinct contrast exists between formation of liquid in a single substance even with association of molecules, and irreversible polymerisation. At the same time it is possible that there may be some connection between the strong affinity at low and the action at high temperatures.

The chief results arrived at are the following:

1°. The mixtures have a minimum vapour-pressure in accordance with what could be derived from FRIEDEL's experiments. This minimum exists up to the critical condition.

2°. Addition of hydrochloric acid raises the critical temperature of methylether. For the reasons explained above the complete relation between critical temperature and pressure could not be obtained.

The results are represented in the figure page 309. The curves were completed in the part of the diagram where observations were impossible by hypothetical pieces. The general character of the diagram seems beyond doubt. It shows how the mixtures as expected combine a maximum critical temperature (at *A*) with the minimum vapour-pressure and in what manner the minimum curve meets the plaitpointcurve at *B*. As was proved by VAN DER WAALS [1]) the two curves touch each other at *B*, and the plaitpointcurve is continuous at *A*. According to principles laid down by me before [2]) the mixtures will have retrograde condensation of the 1st kind, between C_1 and *B*, of the second kind between *B* and *A*, and of the 1st kind between *A* and C_2.

The diagram agrees generally with one obtained a priori for a mixture with minimum vapour-pressure by HARTMAN [3]). It bears to a high degree the internal evidence of correctness and it can hardly be doubted will be confirmed when a different representative of the type without chemical action is examined.

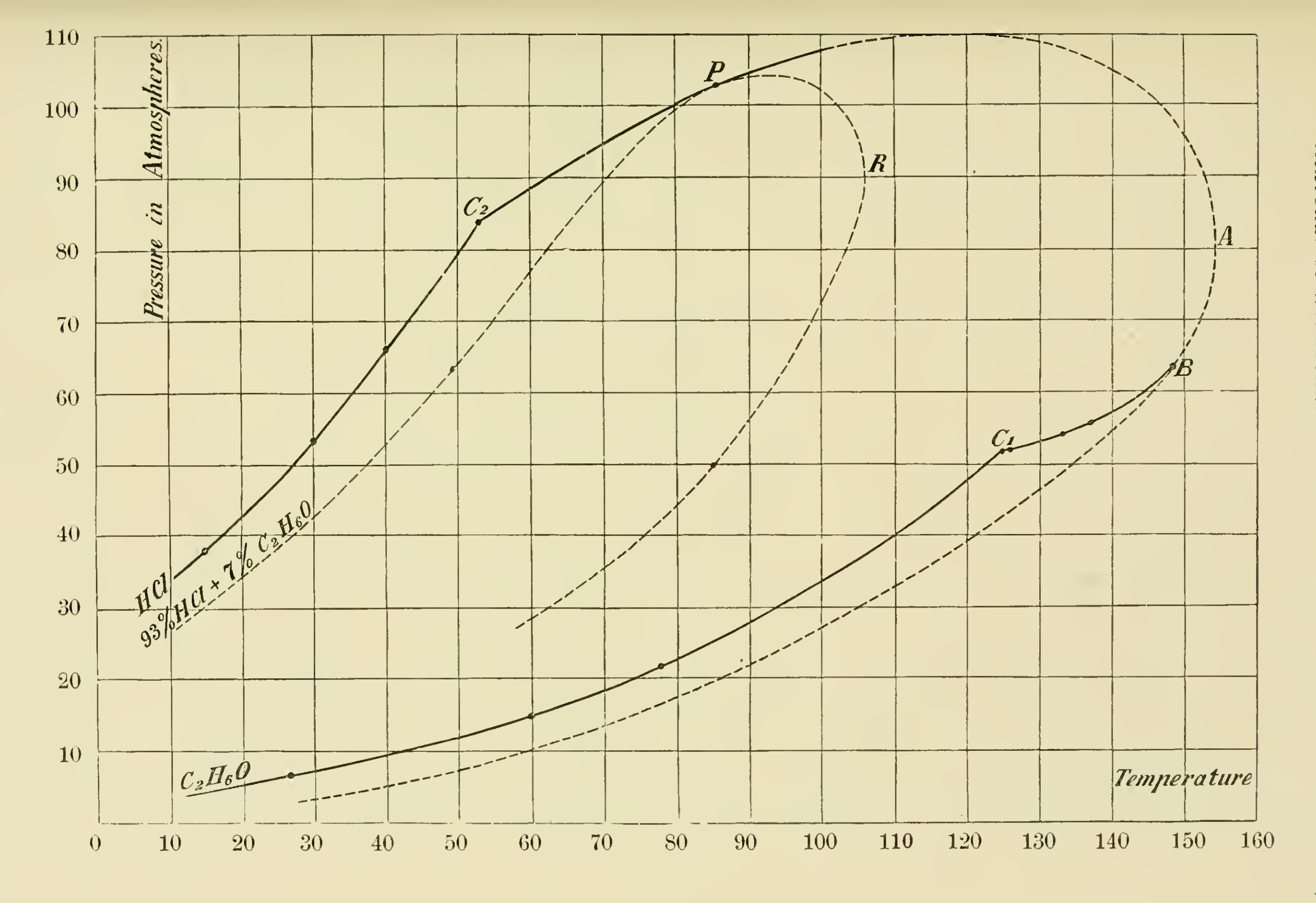
Another peculiarity of the figure worth noticing is the broadness of some of the condensation loops of which the loop in the figure for a mixture of 7 % ether to 93 % acid shows a striking example. Near the minimum the loops are necessarily very narrow and therefore also between *B* and C_1: this is not the case with the mixtures between *B* and

---

1) VAN DER WAALS. Kon. Ak. Mei 25 1895.

2) KUENEN. Communications. Leiden n°. 13, 1894.

3) HARTMAN. Dissertatie. Leiden 1899.


Pressure in Atmospheres.
Temperature
P
R
A
B
C_1
C_2
HCl
93% HCl + 7% C_2H_6O
C_2H_6O
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160

C_2, at least not with those some distance away from B. For a mixture like the one in the figure the two critical points P and R must be far apart from each other and from the critical point (not shown in the figure) which the mixture would have if it did not separate into two phases of different composition, but behaved like a single substance [1]. With mixtures of *maximum* vapour-pressure and *minimum* critical temperature, such as ethane + nitrous oxide, which were discovered some time ago, the loops between B and the critical point of ethane were broader than the others but even there remained relatively narrow and it was natural then to suppose that this fact had greater generality than now appears to be the case. The shape of the plaitpoint-curve and the great distance between B und C_2 in this case might have suggested the probability of broader loops, even without the confirmation by experiment.

If is unnecessary to indicate the shape and changes of the plait on the Ψ-surface for mixtures of hydrochloric acid and methylether, as we can refer the reader to HARTMAN's thesis quoted above.

As regards the experiments themselves I will only mention that the methylether was prepared from pure methylalcohol and sulphuric acid, and absorbed in sulphuric acid from which it was afterwards liberated by water. I refrain from communicating all the numerical data obtained as no value can be attached to the results except qualitative value. Mr. W. G. ROBSON assisted me during the whole of the investigation.

The question what is the molecular condition of the mixtures seems as yet hardly capable of satisfactory solution. The criteria which are applied for this purpose with regard to single substances fail with mixtures. It was lately pointed out by KAMERLINGH ONNES [2]) that the law of corresponding states cannot without further consideration be applied to mixtures and VAN DER WAALS' equation deviates too much from the truth to be able to use it as a test for the existence of double molecules. The formation of liquid above the boiling-point of methylether does not prove that association has taken place: a somewhat high value of the

---

[1]) Compare VAN DER WAALS, Kon. Ak. 27 November 1897.

[2]) KAMERLINGH ONNES. Kon. Ak. van Wet. 30 Juni 1900. In this paper mixtures without mutual association are called „ideal" mixtures: „normal" mixtures seems more in accordance with the common use of the two words.

mutual attraction-constant a_{12} in VAN DER WAALS' equation will give a minimum in the vapourpressures and the phenomenon may therefore occur with normal mixtures. The abnormal vapourdensity naturally suggests the formation of double molecules in the vapour and therefore a portion in the liquid (compare the case of acetic acid), but again we need a trustworthy criterion to decide between high attraction and association. However probable the association in FRIEDEL's mixtures may appear, one cannot decide between the two possibilities with the same sharpness as for single substances.

THÉORIE DE L'INDUCTION ÉLECTRIQUE.

PAR

G. BAKKER.

Imaginons un circuit qui se meuve dans un champ électromagnétique. Soient F, G et H les composantes d'un vecteur, dont l'intégrale prise le long du circuit multipliée par l'intensité du courant, donne l'énergie potentielle par rapport au champ electromagnétique et $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{H}_z$ les composantes d'un vecteur, dont l'intégrale étendue à l'aire d'une surface passant par le contour du circuit puisse remplacer l'intégrale susdite, on peut exprimer les composantes P, Q et R d'un vecteur, dont l'intégrale prise le long du circuit donne la force électromotrice d'induction, par les équations:

$$\left.\begin{aligned} P &= \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \frac{\partial F}{\partial t} - \frac{d\psi}{dx} \\ Q &= \mathfrak{H}_x \frac{dz}{dt} - \mathfrak{H}_z \frac{dx}{dt} - \frac{\partial G}{\partial t} - \frac{d\psi}{dy} \\ R &= \mathfrak{H}_y \frac{dx}{dt} - \mathfrak{H}_x \frac{dy}{dt} - \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{d\psi}{dz} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Comme en général on déduit d'une façon incomplète ces équations importantes et que forcément MAXWELL lui-même ajoute les derniers termes $-\frac{d\psi}{dx}$, $-\frac{d\psi}{dy}$, $-\frac{d\psi}{dz}$ aux autres, je veux donner ici une déduction directe complète.

Si l'on exprime toutes les grandeurs en unités électromagnétiques, il faut multiplier les forces électrostatiques $-\frac{d\psi}{dx}$ etc. par V^2 (V signifie

la proportion entre l'unité d'électricité dans les systèmes électromagnétique et electrostatique).

Soit qu'on se base sur les théories de NEUMANN, de MAXWELL ou de HELMHOLTZ la déduction du système (1) se réduit à la différentiation d'une grandeur, interprêtée par MAXWELL comme un moment électrocinétique et par HELMHOLTZ comme énergie potentielle du circuit (si l'on fait circuler un courant dont l'intensité soit l'unité). Cette grandeur s'écrit comme une intégrale prise le long du circuit ainsi que le quotient différentiel. Le vecteur de l'intégrale, qui représente ce quotient différentiel, donne alors par ses composantes P, Q et R.

On a déjà fait tant de réflexions concernant la relativité des idées: énergie potentielle et énergie cinétique, que je ne m'y arrête pas. [1])

Puisque le circuit peut changer de position et de forme, x, y et z aussi bien que F, G et H sont considérés comme des fonctions du temps. La différentiation donne:

$$P = \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \frac{\partial F}{\partial t}$$

Les composantes de la force électromotrice des actions électrostatiques sont ajoutées tout simplement à ces trois termes.

Soit que l'on conçoive l'énergie du courant comme énergie potentielle, ou comme énergie cinétique, on voit immédiatement pourquoi les expressions pour P, Q et R devaient être incomplètes: car si le circuit est mis en mouvement par une force extérieure dans un champ électromagnétique, le travail des forces de résistance se compose, pour des courants *variables*, de forces électrostatiques *aussi bien* que de forces électrodynamiques.

Soit W l'énergie électrodynamique et U l'énergie électrostatique, on aura:

$$Ei = -\frac{d(W+U)}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

au lieu de

$$Ei = -\frac{dW}{dt}$$

[1]) Déjà SECCHI (Die Einheit der Naturkräfte) y fixe l'attention par son exemple des taureaux combattants. Voir aussi: MAX PLANCK „Das Princip der Erhaltung der Energie" Pg. 113; et J. J. THOMSON „Applic. of dynamics to Phys. and Chem.". Pg. 13. BARKER et PRESTON aussi étaient d'avis que l'énergie potentielle n'est que de l'énergie cinétique.

Appliquons l'équation (2) à des circuits à trois dimensions. Soient X_1, Y_1 et Z_1 les composantes de l'action électrostatique, par unité de volume, sur un conducteur. D'abord on aura:

$$\int\left(X_1\frac{dx}{dt}+Y_1\frac{dy}{dt}+Z_1\frac{dz}{dt}\right)d\tau=-\frac{dU}{dt}=$$

$$=-V^2\int\rho\left\{\frac{d\psi}{dx}\frac{dx}{dt}+\frac{d\psi}{dy}\frac{dy}{dt}+\frac{d\psi}{dz}\frac{dz}{dt}\right\}d\tau=-V^2\int\rho\frac{d\psi}{dt}d\tau\;..\;(3)$$

Or, l'énergie électrostatique s'exprime par l'intégrale:

$$U=\frac{1}{2}\int\psi\rho\,d\tau\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\;(4)$$

d'où

$$-\frac{dU}{dt}=-\frac{1}{2}V^2\int\psi\frac{d\rho}{dt}d\tau-\frac{1}{2}V^2\int\rho\frac{d\psi}{dt}d\tau\;\ldots\ldots\ldots\;(5)$$

En égalant les deux expressions (3) et (5) trouvées pour $-\dfrac{dU}{dt}$:

$$\int\rho\frac{d\psi}{dt}d\tau=\int\psi\frac{d\rho}{dt}d\tau\;\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\;(6)$$

Soient u, v et w les composantes de la densité du courant, on a:

$$\frac{d\rho}{dt}+\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}=0.$$

La variation de l'énergie diélectrique de l'ether s'exprime donc ainsi: (voir la relation 6)

$$-\frac{dU}{dt}=V^2\int\psi\left\{\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}\right\}d\tau\;^{1})$$

---

[1]) Aussitôt que les courants deviennent stationnaires, $\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}=0$, d'où il s'ensuit: $\frac{dU}{dt}=0$. L'énergie des déplacements diélectriques reste invariable et par conséquent il n'y aura pas de *courant* de déplacement diélectrique.

ou en intégrant par parties :

$$-\frac{dU}{dt} = -V^2 \int \left\{ u\frac{d\psi}{dx} + v\frac{d\psi}{dy} + w\frac{d\psi}{dz} \right\} d\tau$$

L'expression pour l'énergie du courant continu se transforme aussi facilement. Soient les composantes des forces électrodynamiques, par unité de volume,

$$X_2,\ Y_2 \text{ et } Z_2$$

alors la loi d'Ampère donne :

$$X_2 = \int (\mathfrak{H}_z v - \mathfrak{H}_y w)\, d\tau \text{ etc.}$$

Le travail de ces forces devient :

$$\int \left(X_2 \frac{dx}{dt} + Y_2 \frac{dy}{dt} + Z_2 \frac{dz}{dt} \right) d\tau = -\frac{dW}{dt} =$$

$$= \int \begin{vmatrix} \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} & \frac{dx}{dt} \\ u & v & w \\ \mathfrak{H}_x & \mathfrak{H}_y & \mathfrak{H}_z \end{vmatrix} d\tau = -\int \begin{vmatrix} u & v & w \\ \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} & \frac{dz}{dt} \\ \mathfrak{H}_x & \mathfrak{H}_y & \mathfrak{H}_z \end{vmatrix} d\tau$$

La somme des composantes donne : $X = X_1 + X_2$ et on aura donc :

$$-\frac{d(W+U)}{dt} = \int \left[\left\{ \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} - V^2 \frac{d\psi}{dx} \right\} u + \right.$$

$$\left. + \left\{ \mathfrak{H}_z \frac{dx}{dt} - \mathfrak{H}_x \frac{dz}{dt} - V^2 \frac{d\psi}{dy} \right\} v + \left\{ \mathfrak{H}_x \frac{dy}{dt} - \mathfrak{H}_y \frac{dx}{dt} - V^2 \frac{d\psi}{dz} \right\} w \right] d\tau. \quad (7)$$

Les composantes d'un vecteur dont l'intégrale le long du circuit donne la force électromotrice sont exprimées par P, Q et R. Donc :

$$Ei = \int (Pu + Qv + Rw)\, d\tau \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

L'équivalence de (7) et (8) donnera :

$$P = \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} - V^2 \frac{d\psi}{dx} \text{ etc.}$$

et c'est à ces formules que le système (1) se réduit lorsque le champ ne dépend pas du temps.

En cas que le conducteur est immobile de sorte que le champ ne dépend que des intensités des courants, l'expression pour W:

$$W = \frac{1}{2}\int (Fu + Gv + Hw)\, d\tau$$

donne immédiatement:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{2}\int \left(F\frac{\partial u}{\partial t} + G\frac{\partial v}{\partial t} + H\frac{\partial w}{\partial t}\right) d\tau + \frac{1}{2}\int \left(u\frac{\partial F}{\partial t} + v\frac{\partial G}{\partial t} + w\frac{\partial H}{\partial t}\right) d\tau.$$

Or, maintenant F, G et H ne dépendent pour un point déterminé que des composantes des densités de courant dans les autres points et même linéairement d'où il suit que les deux intégrales sont égales; donc:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \int \left\{ u\frac{\partial F}{\partial t} + v\frac{\partial G}{\partial t} + w\frac{\partial H}{\partial t} \right\} d\tau.$$

Le cas général donnera ainsi pour P, Q et R:

$$P = \mathfrak{H}_z \frac{dy}{dt} - \mathfrak{H}_y \frac{dz}{dt} - \frac{\partial F}{\partial t} - V^2 \frac{d\psi}{dx}$$

et par permutation tournante des coordonnées x, y, z on trouvera les deux autres relations de même forme pour Q et R.

FORCES PONDÉROMOTRICES.

La force électromotrice d'induction dépend de la constitution du champ électromagnétique et du mouvement du conducteur. Les forces pondéromotrices dépendent à leur tour des courants et des déplacements électriques causés par les forces électromotrices, tandis que les courants dépendent de la conductibilité spécifique. [1]) Il doit donc être possible de calculer les forces pondéromotrices dans leur rapport avec la constitution et les changements du champ, le mouvement du courant et sa conductibilité spécifique.

---

[1]) Nous supposons que les conducteurs soient isotropes.

Je considère d'abord les circuits linéaires sans tenir compte des courants transversaux. Soient P, Q et R les composantes de la force électromotrice d'induction et α, β, γ les angles, qu'un élément du circuit fait avec les axes des coordonnées, on aura pour la force électromotrice *dans la direction de l'élément ds du courant*:

$$(P\cos\alpha + Q\cos\beta + R\cos\gamma)\,ds \tag{9}$$

et l'intensité du courant devient:

$$i = q\,(P\cos\alpha + Q\cos\beta + R\cos\gamma)\,d\omega \tag{10}$$

si q signifie la conductibilité spécifique et ω la section droite du circuit. Considérons un élément du circuit. Soit θ l'angle entre la force magnétique et cet élément, alors on aura pour l'action du champ sur l'élément du circuit:

$$q\,\mathfrak{H}\sin\theta\,(P\cos\alpha + Q\cos\beta + R\cos\gamma)\,d\omega\,ds \tag{11}$$

La direction de cette force est perpendiculaire à l'élément et à la force magnétique d'après la règle connue.

Les composantes de la force électromotrice peuvent être divisées en trois parties. Pour P on a:

$$P = \left\{\mathfrak{H}_z\frac{dy}{dt} - \mathfrak{H}_y\frac{dz}{dt}\right\} + \left(-\frac{\partial F}{\partial t}\right) + \left(-V^2\frac{d\psi}{dx}\right)$$

et de même pour Q et R.

En substituant ces valeurs dans l'équation (9) on trouve pour la force électromotrice dans la direction de l'élément:

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{H}_x & \mathfrak{H}_y & \mathfrak{H}_z \\ \cos\alpha & \cos\beta & \cos\gamma \\ \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} & \frac{dz}{dt} \end{vmatrix} ds - \left\{\frac{\partial F}{\partial t}\cos\alpha + \frac{\partial G}{\partial t}\cos\beta + \frac{\partial H}{\partial t}\cos\gamma\right\}ds - V^2\frac{d\psi}{ds}. \tag{12}$$

La première partie de cette expression s'écrit aussi:

$$\begin{vmatrix} \mathfrak{H}_x & \mathfrak{H}_y & \mathfrak{H}_z \\ dx & dy & dz \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}$$

si dx, dy, dz expriment les projections de l'élément sur les axes.

Ce déterminant exprime le nombre des unités de volume d'un parallèlopipède, dont trois arêtes concourants représentent la force magnétique, l'élément et la vitesse de l'élément.

Imaginons qu'un circuit ait un mouvement de translation dans un champ uniforme, la force électromotrice d'induction totale sera nulle. En effet, pour tous les points du circuit $\mathfrak{H}$ et v ont la même valeur, tandis que les éléments peuvent être pris deux à deux de telle manière que les projections correspondantes ont des signes contraires et se détruisent.

Les composantes de $[\mathfrak{H}.ds]$[1]) sont:

$$(\mathfrak{H}_z \cos\beta - \mathfrak{H}_y \cos\gamma)\, ds \text{ etc.}$$

donc les composantes des forces pondéromotrices quant à la première partie, peuvent s'exprimer par:

$$X_1 = q \left\{ \mathfrak{H}_z \cos\beta - \mathfrak{H}_y \cos\gamma \right\} \begin{vmatrix} \mathfrak{H}_x & \mathfrak{H}_y & \mathfrak{H}_z \\ dx & dy & dz \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix} \text{ etc.}$$

L'équivalent mécanique de la chaleur correspondant avec la force électromotrice

$$[v.\mathfrak{H}]$$

par unité de volume devient

$$W = q \left\{ P\cos\alpha + Q\cos\beta + R\cos\gamma \right\}^2 = q \begin{vmatrix} \mathfrak{H}_x & \mathfrak{H}_y & \mathfrak{H}_z \\ \cos\alpha & \cos\beta & \cos\gamma \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix}$$

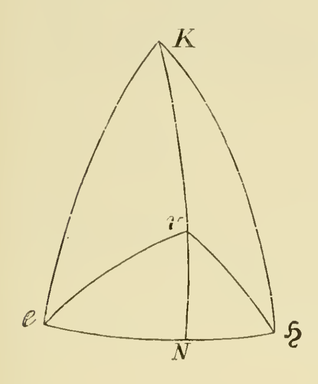
c'est-à-dire cette quantité s'exprime par le carré du volume d'un parallélopipède, que nous avons considéré tout à l'heure, multiplié par la conductibilité spécifique.

Je dois remarquer que le valeur de W change de signe selon celui du parallélopipède. Ces considérations ne disent donc rien de la *localisation* de l'énergie.

Imaginons une sphère dont le rayon soit l'unité et dont le centre

[1]) Notation de M. Lorentz.

coincide avec le point auquel se rapportent les grandeurs que nous venons de considérer. Soient K, e, v et $\mathfrak{H}$ respectivement les points d'intersection de la sphère et des lignes qui représentent la force pondéromotrice, la direction de l'élément, la vitesse de celui-ci et la force magnétique et soit Φ l'angle entre la direction de K et de v, eK et $\mathfrak{H}K$ seront des arcs de 90°, parce que K est perpendiculaire à l'élément et à la force magnétique. (Voir la figure). L'arc qui joint v et K est donc perpendiculaire à $e\mathfrak{H}$ et par conséquent $vN = 90° - \Phi$. Dans le triangle sphérique rectangulaire



$$\sin vN = \sin v\mathfrak{H} \times \sin < v\mathfrak{H}N$$

ou $\sin \theta \cos \Phi = \sin v\,\mathfrak{H} \times \sin \theta \times \sin < v\,\mathfrak{H}\,N$. (j'ai déjà désigné l'angle entre l'élément et la force magnétique par θ)

Or, le membre gauche de l'équation ci-desus représente en effet l'amplitude du triangle sphérique $(e\,\mathfrak{H}\,v)$

Donc $\sin \theta \cos \Phi$ représente aussi également l'amplitude, Ensuite nous avons trouvé pour la force pondéromotrice :

$$K = q\,\mathfrak{H}^2 v \sin \theta \times \text{amplitude}\,(e\,\mathfrak{H}\,v)$$

et l'équivalent mécanique de la chaleur :

$$W = q\,\mathfrak{H}^2 v^2 \times \left\{\text{amplitude}\,(e\,\mathfrak{H}\,v)\right\}^2$$

Le travail A produit par K sur l'unité de volume pendant l'unité de temps :

$$A = K\,v \cos \Phi = q\,\mathfrak{H}^2 v^2 \sin \theta \cos \Phi \times \text{amplitude}\,(e\,\mathfrak{H}\,v)$$

ou puisque : $\sin \theta \cos \Phi = \text{amplitude}\,(e\,\mathfrak{H}\,v)$

$$A = q\,\mathfrak{H}^2 v^2 \times \left\{\text{amplitude}\,(e\,\mathfrak{H}\,v)\right\}^2;$$

donc, comme il faut :

$$A = W$$

La considération des autres parties des composantes de la force pondéromotrice offre peu de difficulté. Soient $\partial\mathfrak{A}$ l'accroissement du potentiel vecteur et ε l'angle entre $\partial\mathfrak{A}$ et l'élément, les expressions (11) et (12) donnent pour la force pondéromotrice produite par le changement du champ par rapport au temps:

$$-q\,\mathfrak{H}\,sin\,\theta\,\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}\,cos\,\varepsilon$$

où cette force sera perpendiculaire à $\mathfrak{H}$ et à l'élément conformément à la règle connue. Enfin le dernier terme de (12) donne:

$$-q\,\mathfrak{H}\,sin\,\theta\,V^2\frac{d\psi}{ds}$$

Si l'élément considéré se meut perpendiculairement à la force magnétique et que la direction de l'élément se trouve perpendiculaire à la vitesse ou si nous considérons des courants à l'intérieur des conducteurs (à trois dimensions) de sorte que l'on considère le courant *total*, d'où il suit que la direction du courant est celle de la force électromotrice, on aura:

$$u=qP \quad v=qQ \quad w=qR$$

et si nous supposons que le champ ne varie pas avec le temps, les expressions pour les composantes de la force pondéromotrice par unité de volume seront:

$$X=\mathfrak{H}_z v-\mathfrak{H}_y w=q\left\{\mathfrak{H}_z Q-\mathfrak{H}_y R\right\}=$$

$$=q\left[\mathfrak{H}_z\left(\mathfrak{H}_x\frac{dz}{dt}-\mathfrak{H}_z\frac{dx}{dt}\right)-\mathfrak{H}_y\left(\mathfrak{H}_y\frac{dx}{dt}-\mathfrak{H}_x\frac{dy}{dt}\right)\right]-$$

$$-qV^2\left(\mathfrak{H}_z\frac{d\psi}{dy}-\mathfrak{H}_y\frac{d\psi}{dz}\right)$$

Soit ε l'angle entre la force magnétique et la vitesse v et soient ξ, η, ζ les angles, que la force magnétique fait avec les axes des coordonnées, tandis que λ, μ, ν sont les angles de direction de la vitesse, on aura:

$$X=q\,(\mathfrak{H}^2\,v\,cos\,\varepsilon\,cos\,\xi-\mathfrak{H}^2\,v\,cos\,\lambda)-q\,V^2\left(\mathfrak{H}_z\frac{d\psi}{dy}-\mathfrak{H}_y\frac{d\psi}{dz}\right)$$

Par permutation tournante des coordonnées x, y, z on trouve les autres composantes.

On voit par là que la force pondéromotrice peut être considerée comme la résultante de ces forces:

1°. une force $q\,\mathfrak{H}^2\,v\cos\varepsilon$ dans la direction de la force magnétique.

2°. une force $q\,\mathfrak{H}^2\,v$ dans une direction opposée à celle de la vitesse, c.-à-d. une force de *résistance*.

3°. une force $q\,V^{-2}[\mathfrak{H}.\,R]$ (R = force électrostatique) tandisque, si le champ dépend du temps, il faut ajouter.

4°. une force $q\left[\mathfrak{H}.\,\frac{\partial\mathfrak{A}}{\partial t}\right]$.

DEUX MÉTHODES OPTIQUES POUR L'ÉTUDE DE L'ÉLASTICITÉ DES CORPS SOLIDES

PAR

A. CORNU.

L'étude rigoureuse des propriétés élastiques des corps solides, surtout de ceux qui par leur rareté (comme les cristaux naturels) ne s'obtiennent qu'en petits échantillons, présente d'extrêmes difficultés.

C'est aux propriétés les plus délicates des ondes lumineuses que je me suis adressé pour tâcher de les vaincre: à cet effet j'ai essayé d'instituer deux méthodes optiques, en apparence très différentes, mais qui, au fond, ainsi qu'on le verra plus loin, sont équivalentes théoriquement et paraissent identiques comme précision.

La première, que j'avais cru d'abord de beaucoup supérieure à l'autre, a été décrite en 1869, dans les Comptes rendus de l'académie des sciences (t. LXIX p. 333): la seconde a seulement été indiquée par une note au bas de la page 336 de la même communication qui en fait connaître le principe.

Toutes les deux sont fondées sur la variation des phénomènes optiques que produit la déformation d'une surface polie taillée sur le corps élastique.

La surface plane d'une lame parallélépipède est la forme qui offre le genre d'observations les plus faciles.

Les modes de déformation employés, sont

1°. *la flexion dite circulaire:* la lame est posée horizontalement sur deux appuis parallèles et fléchie par deux poids égaux et symétriques: des dispositifs simples permettent d'effectuer la flexion *convexe* et la flexion *concave*.

2°. *la torsion:* la lame est posée sur un appui d'un coté et sur une

pointe de l'autre et tordue dans un sens ou dans l'autre à l'aide de leviers symétriques perpendiculaires à l'axe de torsion. Les modes de flexion et de torsion inverses et symétriques ont l'avantage d'éliminer plusieurs causes d'erreur, et de doubler la précision.

Les deux méthodes optiques employées pour déterminer la déformation de la surface primitivement plane vérifient le théorème d'Euler sur la loi de variation des courbures de la surface autour d'un point. On reconnaît immédiatement les deux sections principales rectangulaires dont les courbures $\left(\frac{1}{R}\right)$ et $\left(\frac{1}{R'}\right)$ sont presque toujours de signe contraire: les mesures micrométriques vérifient ensuite la relation

$$(1) \qquad \frac{\cos^2 \omega}{R} + \frac{\sin^2 \omega}{R'} = \frac{1}{\rho}$$

utilisable toutes les fois qu'on a besoin de mesurer la courbure $\frac{1}{\rho}$ d'une section normale faisant l'angle ω avec la section principale de courbure $\frac{1}{R}$.

1ère Méthode

fondée sur l'emploi des anneaux de Newton.

On observe avec une lumière monochromatique les anneaux produits par la lame d'air située entre la surface élastique déformée et la surface le plus souvent plane d'une lentille convergente de 40 a 50 cm. de distance focale portée sur trois pointes à vis.

Le phénomène optique, observé quasi normalement avec la lumière jaune de la soude (suivant le dispositif de Fizeau) est très frappant par son élégance géométrique. La surface plane déformée par flexion ou torsion étant à courbures opposées determine un système d'anneaux hyperboliques ayant mêmes asymptotes: on vérifie donc intuitivement d'une part la rectangularité des sections principales (parallèlles aux axes principaux des hyperboles) et d'autre part la loi de variation des courbures du théorème d'Euler; les hyperboles réalisent en effet les *indicatrices* de Ch. Dupin, auxquelles se réduisent les sections de la surface par des plans parallèles à un plan

tangent à des distances très petites du point de contact, car ces distances sont égales à une demi-longueur d'onde, soit $\frac{1}{2}$ $0{,}\mu589$ ou un tiers de micron.

Ce système d'hyperboles peint en même temps aux yeux la forme de la surface suivant le mode de représentation *topographique*, l'échelle des hauteurs des sections horizontales étant précisement égale à une demi-longueur d'onde. [1])

Le relevé de ces anneaux peut se faire au foyer d'une petite lunette d'observation munie d'un micromètre à fil: mais la précision des pointés devient beaucoup plus grande en faisant appel à la photographie.

A cet effet, la lunette est remplacée par un appareil photographique visant presque normalement la surface de la lame d'air où se forment les anneaux; la source lumineuse est une étincelle d'induction jaillissant entre deux pôles de magnésium. L'étincelle est placée dans une direction légèrement oblique sur l'axe de la lentille précitée de manière que son image conjuguée réfléchie par les surfaces interférentielles se fasse sur l'objectif photographique.

En quelques secondes on obtient un cliché des anneaux (cliché négatif) car la radiation la plus intense est suffisamment monochromatique: en réalité c'est un triplet ultraviolet dont la longueur d'onde moyenne est $\lambda = 0{,}\mu383$.

On peut à loisir mesurer ces clichés qui supportent de forts grossissements à l'aide d'un microscope à chariot micrométrique.

La précision des pointés peut aller très loin et atteindre au moins le $\frac{1}{20}$ de la largeur d'un anneau, ce qui correspond à $\frac{1}{40}$ $0{,}\mu383 = 0{,}\mu0095$ ou à un centième de micron dans l'appréciation des déformations relatives normalement à la surface. [2])

---

[1]) La surface inférieure de la lentille peut être choisie non seulement plane mais légèrement convexe ou concave: on obtient alors toutes les formes d'indicatrices décrites par Dupin, ellipses, systèmes de droites parallèles et hyperboles.

[2]) Avec certaines plaques au gélatino-bromure, lorsque l'étincelle d'induction n'est pas convenable, la radiation violette $\lambda = 448$ superpose un système d'anneaux qui altère la pureté des courbes en leur donnant un aspect périodique 6 : 7: on élimine cette radiation à l'aide d'une couche de collodion avec $\frac{1}{1000}$ de chrysoïdine qu'on étend sur la surface la plus plane de l'objectif photographique.

L'emploi des anneaux de Newton a l'avantage de fournir une vue d'ensemble des déformations simultanées de tous les points de la surface élastique, indépendamment de la flexion des appuis, ou du support de la lentille auxiliaire servant à la production des anneaux.

La grandeur réelle des anneaux s'obtient à l'aide d'un quadrillage rectangulaire, de dimension déterminée, tracé au diamant ou à l'acide fluorhydrique sur la surface plane de la lentille auxiliaire. L'image photographique de ce quadrillage permet en outre de corriger l'effet de la légère obliquité des faisceaux.

Mesures micrométriques. On se contente en général de mesurer les diamètres des anneaux de même ordre suivant les deux sections rectangulaires principales. Comme les rayons de courbure sont très grands par rapport à l'épaisseur e de la lame d'air correspondant au milieu de diamètre c de l'anneau considéré on a pour chaque section principale la relation bien connue

$$(2) \qquad c^2 = 8\,R\,e \quad \text{et} \quad c'^2 = 8\,R'e'.$$

Si l'on donne à chaque anneau un numéro d'ordre i en commençant par $i = 1$ pour le premier à partir du centre, le diamètre c_i correspondra à l'épaisseur e_i : or e_i est égal à un nombre entier i plus une fraction Φ de demi-longueurs d'onde. Donc

$$(3) \qquad c_i^2 = 8\,R\,(i + \Phi)\,\frac{\lambda}{2} = 4\,R\lambda i + 4\,R\lambda\Phi,$$

expression de la forme

$$(4) \qquad c_i^2 = a\,i + b, \quad \text{en posant} \quad \left\{ \begin{array}{l} 4\,R\lambda = a \\ 4\,R\Phi = b. \end{array} \right. \qquad (5)$$

Les observations donnent i et c_i ; il s'agit d'en déduire a et b. On est naturellement à employer la méthode des moindres carrés, car le nombre de diamètres c_i mesuré est le plus souvent assez grand. Soit n ce nombre ; on aura la condition

$$(6) \qquad \sum_1^n (a\,i + b - c_i^2)^2 = \text{minimum},$$

laquelle se ramène en égalant à zéro les coefficients de da et db obtenus

en differentiant l'équation ci-dessus, à deux équations linéaires en a et b qui déterminent ces deux paramètres :

$$(7) \qquad \begin{cases} a\Sigma i^2 + b\Sigma i - \Sigma i c_i^2 = 0 \\ a\Sigma i + nb - \Sigma c_i^2 = 0. \end{cases}$$

Les sommes Σ étant prises de 1 à n: $\begin{cases} \Sigma i = \dfrac{n(n+1)}{2} \\ \Sigma i^2 = \dfrac{n(n+1)(2n+1)}{6} \end{cases}$.

Résolues par rapport à a et b ces équations donnent

$$(8) \quad a = \frac{2\Sigma i c_i^2 - (n+1)\Sigma c_i^2}{\frac{(n-1)n(n+1)}{6}}, \qquad b = \frac{(2n+1)\Sigma c_i^2 - 3\Sigma i c_i^2}{\frac{(n-1)n}{2}}$$

Dans l'application numérique de ces formules on rencontre quelques simplifications qui en rendent l'usage très simple.

Elimination des erreurs fortuites de pointé. Dans l'équation (5) les diamètres c_i entrent par leurs carrés de sorte qu'une erreur fortuite δc_i y figure par le product $2c_i\delta c_i$, ce qui semble exagérer l'influence de l'erreur des diamètres croissants.

Une série d'observations directes m'a montré que *l'erreur moyenne de pointé* sur les anneaux est sensiblement proportionnelle à la largeur de l'intervalle moyen des anneaux consécutifs ; on a donc la condition

$$\delta c_i = k(c_{i+1} - c_i) = k\frac{c^2_{i+1} - c_i^2}{c_{i+1} + c_i} = \frac{k}{2}\frac{c^2_{i+1} - c_i^2}{\frac{1}{2}(c_{i+1} - c_i)},$$

d'où

$$\tfrac{1}{2}(c_{i+1} + c_i)\,\delta c_i = \frac{k}{2};$$

c'est donc bien par leurs carrés que les diamètres mesurés doivent entrer dans l'équation de condition pour donner à toutes les observations le poids qui leur convient.

Il est bien entendu que chaque mesure de c_i est une moyenne de plusieurs mesures répetées pour atténuer les erreurs fortuits de pointé : le

calcul des coefficients a et b par la méthode des moindres carrés a pour but d'éliminer leur influence.

Erreurs systématiques. Les valeurs c_i, avant d'être traitées comme on vient de l'exposer, ont besoin d'être corrigées d'une erreur systématique dont voici l'origine. Lorsqu'on observe au micromètre à fil on est inévitablement conduit à pointer le milieu des deux bords de l'anneau (sombre ou clair) au lieu de pointer la position du minimum ou du maximum d'intensité, toujours indécise; la dissymétrie de chaque anneau rend d'ailleurs cette appréciation exacte presque impossible. Il faut donc calculer la position de ce minimum ou de ce maximum d'après le pointé qui correspond au milieu des bords visibles de l'anneau. La discussion géométrique de cette condition conduit à la règle suivante.

On corrigera le carré de chaque diamètre apparent (defini par les milieux deux à deux des quatre bords de l'anneau) en ajoutant le carré de la largeur apparente (ou distance moyenne des bords contigus) de l'anneau.

Ce sont ces valeurs corrigées c_i^2 qu'on introduit dans les équations ci-dessus (7) et (8).

Calcul des deux courbures principales. On opère ainsi qu'il vient d'être dit dans les deux directions principales c. à d. suivant les axes principaux du système d'hyperboles; on en conclut les valeurs $a = 4R\lambda$ suivant l'un des axes et $a' = 4R'\lambda$ suivant l'autre; les valeurs b et b' servent de vérification, car on doit avoir la relation $\Phi + \Phi' = 1$, la série des hyperboles conjuguées de part et d'autre des asymptotes correspondant à la succession des épaisseurs de la lame d'air qui varient d'une manière continue suivant la série des nombres entiers.

On calcule ainsi les courbures $\frac{1}{R}$ et $\frac{1}{R'}$, qui entrent dans les formules de la théorie de l'élasticité.

Si par suite d'une dissymétrie quelconque, les axes principaux ne coïncident pas avec les arêtes de la lame parallélépipède, on mesure l'angle ω de déviation, et le théorème d'EULER permet de calculer les courbures dans les plans de symétrie de la lame, ou dans les sections désignées par la théorie; ainsi dans le phénomène de la torsion les sections intéressantes sont à $\omega = \pm 45°$ de l'axe de la lame, tandisque dans la flexion $\omega = 0$ ou $90°$.

Substitution d'une méthode purement optique au relevé micrométrique des anneaux. Les clichés photographiques des anneaux forment de véritables réseaux de diffraction susceptibles de former des *images focales* lorsqu'on les interpose sur le trajet d'un faisceau de rayons parallèles [1]). A cet effet on dispose un collimateur dont la fente usuelle est remplacée par un très petit trou éclairé par une lumière très vive à l'aide d'une lentille collective.

Le cliché interposé transforme le faisceau parallèle en deux séries de faisceaux astigmatiques formant des foyers linéaires parallèles aux axes principaux des hyperboles. La distance à la surface du cliché de ces images focales est précisement proportionnelle au rayon de courbure de la section principale correspondante et en raison inverse de la longueur d'onde de la lumière éclairante.

La multiplicité des images focales n'entraine aucune ambiguité parce que ces images se distinguent très aisément les unes des autres; d'abord par leur direction qui est toujours perpendiculaire à la section principale dont on cherche la courbure; ensuite par leur distance à la surface du cliché qui est proportionnelle à la série des nombres entiers

$$\ldots . -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, \ldots .$$

le signe $+$ correspond aux foyers *convergents*, le signe $-$ aux foyers divergents, c. à d. situés au-delà de la surface diffringente; d'ailleurs elles se réduisent le plus souvent à deux, correspondant à -1 et $+1$ par suite de l'effacement des autres.

Je n'insisterai pas sur l'emploi de cette méthode qui serait d'une élégance et d'une simplicité merveilleuse si elle n'était pas un peu difficile à mettre en oeuvre pratiquement. Les difficultés proviennent de plusieurs causes:

1°. Les clichés doivent être obtenus sur des glaces à faces bien parallèles pour que la réfraction ne trouble pas la marche des faisceaux diffractés et non sur les plaques photographiques du commerce qui sont des vitres communes.

[1]) Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. Tome LXXX p. 645. 1875. Association française pour l'avancement des Sciences, Congrès de Nantes p. 376.

2°. La lumière émise par le collimateur doit être à la fois très intense et sensiblement monochromatique.

3°. La mesure des distances focales convergentes est très directe et très facile; mais celle des foyers divergents (nécessaire pour éliminer certaines causes d'erreur) exige des dispositifs optiques complexes dont la précision est incertaine.

Toutes ces conditions, bien que réalisables dans un laboratoire confortablement installé, sont, en définitive, plus compliquées que les simples observations micrométriques qu'on fait à loisir, sans aucune manipulation additionnelle.

Il était cependant utile de signaler ce mode synthétique de mesures qui, dans certains cas, abrégerait d'une manière notable la détermination des élements principaux d'une surface élastique déformée dont on possède la *représentation topographique*.

La seconde méthode optique que je veux décrire remplit le même but d'une manière plus directe mais, en revanche, elle ne conserve pas, comme la première, l'image géometrique de la surface étudiée.

Tous les détails que je viens d'exposer ne sont pas seulement le résultat de recherches théoriques: ils derivent d'un très grand nombre de déterminations expérimentales.

Je dois avouer cependant que je n'ai jamais été entièrement satisfait et c'est ce qui m'a empêché de publier les chiffres obtenus dans les nombreuses mesures effectuées sur des lames de substances supposées isotropes, verres communs, crown et flint glass, acier, cuivre et de substances cristallisées (fluorine, sel gemme, alun et quartz).

Outre la difficulté inhérente à l'obtension de matériaux convenables, on se trouve placé entre deux écueils: si les dimensions transversales relatives des lames sont très petites comme l'exigent les formules de la théorie de l'élasticité, les surfaces déformées sont si étroites que le nombre des anneaux utilisables est trop faible, au moins dans le sens transversal, pour obtenir une précision suffisante. Si pour accroître le champ des anneaux visibles on élargit les lames par rapport à leur épaisseur, on risque de n'être plus dans les conditions simples où les équations de l'élasticité ont été intégrées. C'est ce qu'on peut reconnaître d'une manière un peu grossière, il est vrai, mais très suggestive, en ployant ou en tordant des lames de diverses largeurs découpées dans une plaque de caoutchouc de 10 à 15 millimètres d'épaisseur: les sur-

faces extérieures prennent des formes incompatibles avec les prévisions théoriques.

Je ne considère pas toutefois ces difficultés comme insurmontables: [1]) j'ai cherché à diverses reprises à perfectionner mes premiers essais, malheureusement le temps et surtout l'assistance m'ont fait défaut [2]); it est impossible de mener seul à bonne fin des travaux aussi minutieux.

J'ai donc du me contenter de discuter les méthodes expérimentales afin de préparer la voie aux observateurs qui disposeraient, en matériel et personnel, des ressources nécessaires pour les mettre en oeuvre.

2ème Méthode

fondée sur l'emploi des images focales par réflexion.

La méthode fondée sur l'observation des anneaux de Newton m'avait paru, au début, d'une précision si merveilleuse par suite de la petitesse des longueurs d'onde ultra-violettes employées [3]) que je n'avais pas hésité à lui attribuer *a priori* une supériorité incontestable.

---

[1]) Ainsi on peut augmenter le nombre d'anneaux en remplaçant la surface plane de la lentille convergente par une surface convexe ou concave de courbure connue. Les anneaux deviennent circulaires, elliptiques, rectilignes, suivant toutes les variétés d'*indicatrices* et peuvent donner dans de meilleures conditions les variations de courbure de la surface déformée.

[2]) Je dois toutefois mentionner le zèle et l'habilité avec laquelle un jeune physicien russe, Mr. Woulf, depuis professeur de minéralogie à Varsovie a bien voulu m'aider à travailler cette méthode pendant les quelques mois passés dans mon laboratoire de l'Ecole Polytechnique: il a accompli en particulier avec un soin entrême non seulement la révision des procédés de calcul, mais encore la tâche un peu ingrate de vérifier l'exactitude de la méthode en déterminant par les anneaux la valeur de la courbure de plusieurs surfaces convexes et concaves déterminées directement soit par les images focales, soit par l'emploi de mon levier à réflexion (Journal de Physique 1er Série tome IV. p. 7).

Qu'il me soit permis de lui adresser ici l'expression de mes remerciments bien sincères.

[3]) Avec une lentille de quartz et un objectif photographique quartz-fluorine on peut utiliser la raie quadruple ultraviolette $\lambda = 280$ qui donne des anneaux encore plus serrés et par suite accroître sensiblement la delicatesse de la méthode: on irait certainement encore plus loin en prenant certaines précautions dans le choix de la source actinique.

Aussi suis-je resté jusqu'en 1890 sans chercher à développer la méthode des images focales produites par réflexion sur la surface plane déformée des lames élastiques indiquée dans mon travail de 1869.

C'est à la suite d'études d'un tout autre genre que j'ai aperçu clairement la précision de ce mode d'exploration qui ne le cède en rien, au moins théoriquement, à l'observation des anneaux Newtoniens et qui a l'avantage d'être plus direct. J'ai donc étudié un dispositif qui permette de faire couramment les mesures analogues à celles de la première méthode.

On opère comme précédemment sur une lame parallélépipède horizontale dont la face supérieure est plane et polie, par flexion ou par torsion ; au dessus de cette lame et à une très petite distance repose sur trois pointes à vis un objectif achromatique de 25 à 30 cm. de distance focale.

Le mode d'observation est comparable à celui que les astronomes emploient pour observer le nadir sur la surface plane d'un bain de mercure, ou celui que les physiciens nomment parfois *autocollimation*.

Un point lumineux placé au foyer principal de l'objectif donne au-delà un faisceau de rayons parallèles; ce faisceau se réfléchit normalement sur la surface plane de la lame non encore déformée, se réfracte de nouveau à travers l'objectif, et va former dans le plan focal principal un point lumineux, image de la source et placé à côté d'elle. Si maintenant on vient par flexion ou torsion à déformer la surface de la lame élastique, le faisceau réfléchi devient *astigmatique*; le foyer ponctuel unique se transforme en deux foyers linéaires rectangulaires, mais séparés, conformément au théorème de MALUS.

C'est de la position et de l'orientation de ces deux images focales relativement à leur position où elles forment une image ponctuelle unique qu'on déduit à la fois la valeur des courbures principales de la surface déformée et la direction des sections principales qui leur correspondent.

Pour bien comprendre comment ces deux genres de mesure peuvent s'effectuer il est nécessaire de décrire succintement le dispositif expérimental qui fournit la source lumineuse et qui permet d'observer ses deux images réfléchies.

Comme source il est très commode de choisir une ligne lumineuse entre deux lignes sombres formée par un fil de verre de $\frac{2}{100}$ de millimètre éclairé par transparence à l'aide d'une lentille collectrice renvoyant

la lumière vers l'objectif dans la direction de l'axe principal de cet objectif. Le fil est tendu au centre d'une alidade creuse mobile sur un cercle divisé. En arrière de ce fil on dispose dans la direction de l'axe principal de l'objectif un microscope glissant longitudinalement sur un chariot à l'aide d'une crémaillère et d'un pignon [1]). Lorsque l'appareil est convenablement réglé, l'image réfléchie du fil lumineux vient se peindre à côté du fil materiel avec une grande netteté lorsque la direction de ce fil est parallèle à l'une des sections principales de la lame déformée. Si cette condition n'est pas remplie, la netteté reste défectueuse malgré la variation de *mise au point* du microscope, mais en tournant l'alidade dans un sens ou dans l'autre [2]) on trouve une orientation du fil pour laquelle l'image réflechie présente une netteté admirable; c'est la direction d'une des deux sections principales. L'autre section s'obtient immédiatement en tournant l'alidade d'un angle droit. On vérifie ainsi la première partie du théorème d'EULER.

Quant à la détermination des courbures on l'obtient à l'aide des opérations suivantes:

1°. On détermine avec soin la distance focale principale f et la position des points nodaux de l'objectif avec un focomètre approprié (voir Journal de Physique 1er Série. Tome VI, p. 276 et 308).

2°. L'objectif étant placé sur ses trois pointes, on remplace la lame élastique à étudier par une glace *parfaitement plane*; on détermine alors la position du plan focal principal de l'objectif par la condition que le fil et son image soient *au point* simultanément dans le plan focal du microscope. C'est un réglage qu'on effectue une fois pour toutes et dont on conserve la trace en lisant sur le chariot qui porte le microscope la graduation correspondant à cette position.

---

[1]) En réalité le faisceau éclaireur du fil et le faisceau qui fournit l'image réflechie de ce fil forment un petit angle qu'on pourrait annuler par l'artifice d'une glace sans tain; mais cette glace introduirait un peu d'astigmatisme étranger dans les images, défaut qu'il vaut mieux éviter.

[2]) On est guidé dans cet essai par quelque partie dissymétrique de l'image qui parait estompé dans la direction cherchée de sorte que le tâtonnement en direction est pour ainsi dire nul: il faut naturellement faire varier en même temps la mise au point pour obtenir le maximum de netteté.

Si maintenant on substitue à la glace plane une lame élastique déformée, l'image du fil maintenu dans la position précédente se fera dans un autre plan focal : la différence de position de cette image se mesurera par le déplacement du microscope mis au point sur l'une axe ou l'autre des images linéaires précitées. On détermine, par un double tâtonnement, les deux azimuts rectangulaires du fil qui donnent les images les plus nettes et on lit sur la graduation du chariot les positions correspondantes du microscope.

La surface de la lame élastique est presque en contact avec la surface extérieure de l'objectif, on peut presque toujours la considérer comme en coïncidence avec le point nodal extérieur. Nous commencerons néanmoins par supposer que la distance de cette surface est finie et égale à d.

Soient p la distance du fil lumineux au fil nodal intérieur,

p' — — du foyer conjugué par rapport à l'objectif comptée à partir du point nodal extérieur et dans le même sens :

On aura

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}. \tag{9}$$

Soient s et s' les distances des images conjuguées de la surface réfléchissante de rayon R supposée en coïncidence avec le point nodal extérieur et comptée dans le même sens ; on aura

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{2}{R}. \tag{10}$$

Enfin q et q' les distances analogues à p et p' pour le retour des faisceaux réfléchis à travers l'objectif, on aura de même

$$\frac{1}{q} - \frac{1}{q'} = \frac{1}{f}. \tag{11}$$

Les conditions de liaison des images conjuguées sont :

$$s = p' + d \quad , \quad s' = q' + d. \tag{12}$$

L'élimination de s et s' se fait aisément et l'on trouve

$$\frac{2}{R} = \frac{f-p}{d(f-p)+fp} + \frac{f-q}{d(f-q)+fq}, \tag{13}$$

équation qui fournit la courbure de la lame dans la section chosie.

Mais le plus souvent on constate que les produits $d(f-p)$, $d(f-q)$ sont négligeables devant les termes fp et fq, car d est très petit et d'autre part p et q sont voisins de f; il en résulte qu'on peut supposer $d=0$ et alors l'équation se réduit à

$$(14) \qquad \frac{1}{p}+\frac{1}{q}=2\left[\frac{1}{f}+\frac{1}{R}\right]=\frac{2}{\rho},$$

qu'on obtiendrait directement en ajoutant membre à membre (9), (10) et (11) en faisant $d=0$ dans (12).

D'où l'on conclut ce résultat très simple.

Dans les conditions précitées du dispositif optique, le système formé par l'objectif et la surface réfléchissante le long d'une section principale de rayon de courbure R équivaut à un miroir coaxial en coïncidence avec le point nodal intérieur dont la courbure serait

$$(15) \qquad \frac{1}{\rho}=\frac{1}{f}+\frac{1}{R}.$$

Imaginons qu'on modifie la déformation de la lame sans changer la position p du fil, source lumineuse; son image conjuguée passera à la distance q_1 par suite du changement du rayon de courbure R devenu R_1 : on aura donc la condition

$$(16) \qquad \frac{1}{p}+\frac{1}{q_1}=2\left(\frac{1}{f}+\frac{1}{R_1}\right).$$

Retranchant membre à membre pour éliminer p ce qui élimine en même temps f, il vient

$$(17) \qquad \frac{1}{q}-\frac{1}{q_1}=2\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R_1}\right),$$

équation fondamentale de la méthode, car elle détermine les variations de courbure qui entrent dans la formule de la théorie de l'élasticité.

L'observation donne directement q et q_1 par la lecture de l'échelle le long de laquelle se meut le chariot du microscope lorsqu'on pointe

1°. le plan focal principal tel que $p=q$,

2°. le plan focal q_1 de l'image linéaire après la déformation.

La même équation s'applique à deux ou plusieurs déformations quelconques, sous l'influence de deux ou plusieurs moments de flexion ou de torsion successifs et inégaux; pour chaque section principale on a pour deux déformations successives une condition de la forme

$$(18) \qquad \frac{1}{q_0} - \frac{1}{q_1} = 2\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1}\right), \quad \frac{1}{q'_0} - \frac{1}{q'_1} = 2\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1}\right)$$

indépendantes de la valeur de la distance focale principale f de l'objectif.

Dans la loi de la flexion de lames isotropes le rapport de ces variations de courbures donne précisément le coefficient de Poisson σ (rapport de la contraction transversale à la dilatation longitudinale [1])).

Dans le cas de la torsion des lames isotropes les sections principales sont à $\pm 45°$ de l'axe de la lame et les variations de courbure sont égales et de signe contraire (hyperboles équilatères comme indicatrice, dépointements des images focales égaux et de signe contraire). La grandeur du dépointement des images focales permet de calculer le coefficient μ de la théorie de Lamé [2]).

Il peut se présenter de légères dissymétries dans l'orientation des sections principales par suite d'un défaut dans la taille ou d'inégalités dans les appuis.

Le cercle divisé sur lequel se meut l'alidade qui porte le fil de verre donne le moyen de mesurer l'angle ω qui à l'aide de l'équation d'Euler fournit la valeur des courbures dans les sections principales: il n'est pas besoin d'insister sur les corrections un peu minutieuses qui pratiquement n'offrent aucune difficulté.

Cette méthode des images focales m'a servi surtout à étudier la valeur du coefficient de Poisson sur des lames et des tiges de verre. Ce coefficient, d'après mes déterminations, a toujours été voisin de $^1/_4$, mais le plus souvent légèrement inférieur à cette fraction.

J'aurais bien désiré élucider la cause de cette divergence que je persiste à croire, jusqu'à nouvel ordre, accidentelle: je l'attribue soit à l'hétérogénéité des matières vitreuses employées, soit à la difficulté déjà signalée plus haut de remplir les conditions d'exiguité des dimensions transversales exigées par la théorie. L'hétérogénéité des lames de

---

[1]) St. Venant. Torsion des prismes, (tome IV, Savants étrangers).

[2]) Lamé. Leçons sur de l'Elasticité et St. Venant, Torsion des prismes.

verre est indiscutable; la lumière polarisée la met en évidence; d'autre part le sciage ou polissage introduisent dans les couches superficielles un état moléculaire forcé que les observations interférentielles m'ont permis de constater avec certitude.

La divergence signalée ne dépend pas du mode d'observation; car, grâce au concours de Mr. WOULF j'ai pu montrer que la même tige offre la même valeur du coefficient σ par la méthode des anneaux aussi bien que par celle des images focales.

Bien que je n'ai pas eu l'occasion d'effectuer de mesures précises par cette seconde méthode sur des lames cristallisées, j'ai constaté sans peine que la petitesse des dimensions des échantillons sous forme de lames s'accommode aussi bien de l'observation des images focales que de celles des anneaux Newtoniens de sorte qu'au point de vue des facilités expérimentales les deux méthodes sont équivalentes. On va voir qu'en ce qui concerne la précision des résultats l'équivalence se poursuit théoriquement avec une très grande probabilité.

Equivalence des deux méthodes au point de vue de la précision des mesures.

Malgré la différence, en apparence essentielle, des deux dispositifs, on peut montrer que leurs chances de précision sont sensiblement équivalentes lorsqu'on les emploie dans les mêmes conditions géometriques.

Les deux méthodes ont en effet pour but de mesurer la flèche e d'un arc circulaire de rayon R correspondant à une corde c; entre ces trois éléments existe la relation (2) qu'on met sous la forme

$$e = \frac{c^2}{8R}.$$

Nous allons démontrer que l'erreur commise sur cette flèche est exactement du même ordre avec les deux modes de mesures.

Avec les anneaux de NEWTON $e = \frac{n\lambda}{2}$, correspondant au diamètre c_n du $n^{ième}$ anneau, l'erreur absolue commise sur n est comprise entre

$\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{20}$ de la largeur d'un anneau; adoptons un $\frac{1}{20}$ pour le cas le plus favorable

$$\delta e = \frac{\lambda}{2} \delta n.$$

Si l'on admet que $\lambda = 0^{\mu},38$ (étincelle du magnésium)

$$\delta = 0^{\mu},19 \times \frac{1}{20} = 0^{\mu},0095,$$

soit 0,01 de micron.

Avec la méthode des images focales e se calcule aisément d'après le dépointement $q_1 - q_0$ produit par la substitution de la surface de rayon R à la glace plane observée avec l'objectif de distance focale f.

On a d'après la formule (18), en y faisant $q_0 = f$, $R_0 = \infty$ et $R = R_1$

$$\frac{1}{q_0} - \frac{1}{q_1} = -\frac{2}{R}, \text{ ou } q_1 - q_0 = 2\frac{q_0 q_1}{R}.$$

Or $q_0 = f$ et q_1 en diffère peu; on peut donc pour l'évaluation approchée de l'erreur remplacer $q_0 q_1$ par f^2. D'autre part soit m le rapport de la distance focale f de l'objectif à son ouverture libre c

$$f = mc, \quad \text{d'où} \quad q_0 q_1 = f^2 = m^2 c^2.$$

On en conclut

$$q_1 - q_0 = -2\frac{m^2 c^2}{R} \quad \text{et} \quad e = \frac{c^2}{8R} = \frac{q_0 - q_1}{16\, m^2}.$$

Or on obtient, dans de bonnes conditions, la *mise au point* à $\frac{1}{20}$ de millimètre; $\delta(q_0 - q_1) = \frac{1}{20}$ mm.; d'autre part le facteur m est voisin de 12 (le pied pour pouce, suivant la règle des opticiens) donc

$$16\, m^2 = 16 \times 144 = 2304;$$

par suite

$$\delta e = \frac{1}{2304} \times \delta(q_0 - q_1) = -\frac{1^{\text{mm}}}{20 \times 2304} = \frac{1^{\mu}}{46,08} = 0^{\mu},022,$$

soit $\frac{2}{100}$ de micron.

Ainsi l'approximation est tout à fait de même ordre dans les deux méthodes ; elle peut atteindre le $\frac{1}{100}$ de micron en valeur absolue dans les conditions les plus favorables, conditions d'ailleurs difficiles à réaliser.

Il faut en effet n'employer que des dispositifs optiques d'une perfection complète ; surfaces planes, lentilles et objectifs sans aberrations, réglages corrects etc . . . L'addition d'un large miroir à 45° pour ramener l'observation dans une direction horizontale, beaucoup plus commode pour l'expérimentateur, risque d'apporter des troubles d'astigmatisme si la surface n'est pas rigoureusement plane.

Au point de vue de la théorie des ondes lumineuses l'équivalence démontrée numériquement ci-dessus est loin d'être inattendue. C'est, en effet, la même onde qu'on observe en deux régions différentes de son parcours ; la constitution mécanique et géometrique de son mouvement est definie par des élements équivalents dans tout l'espace où elle se propage ; il ne serait donc pas difficile de montrer par des raisonnements analogues à ceux inaugurés par Fresnel que toute variation dans les conditions du mouvement vibratoire initiale sur la surface où l'on peut produire des anneaux entraine une variation correspondante dans la position du centre réel ou virtuel de l'onde qui en dérive.

Je ne m'arrêterai pas à cette démonstration ; l'indication de sa valeur théorique m'a paru ajouter un intérêt de plus à ces deux méthodes et les recommander à l'attention des expérimentateurs.

ON A NEW METHOD OF CALIBRATING THERMO-ELECTRIC ELEMENTS FOR USE IN THE MEASUREMENT OF HIGH TEMPERATURES.

BY

E. L. NICHOLS.

Exhaustive studies at the hands of LE CHATELIER [1]), of BARUS [2]), and of HOLBORN and WIEN [3]), and others have led to the conclusion that whenever thermo-elements consisting of platinum on the one hand, and of the alloys of that metal with iridium, rhodium or any other metals of the platinum group on the other, are to be used in the measurement of high temperatures, it is necessary to make a thorough calibration of the individual thermo elements involved, or at least of the set of elements manufactured from any given sample of metal. HOLMAN, LAWRENCE and BARR [4]), for example, obtained an electromotive force of .0303 volts from a platinum, platinum-rhodium (10 %) element at the temperature of melting platinum, whereas a similar element constructed of wire from

---

[1]) LE CHATELIER; Comptes Rendus. CII, 1886 p. 819; *Journal de Physique* (2) VI p. 26 (1887); also *Mesure des Températures Élevées*, (Paris, 1900) Chapter VI.

[2]) BARUS; *Bulletin of the U. S. Geological Survey* No. 54; also *American Journal of Science* XLVIII p. 336.

[3]) HOLBORN and WIEN; WIEDEMANN'S *Annalen*, XLVII p. 107 (1892); LVI p. 360, (1895).

[4]) HOLMAN, LAWRENCE and BARR; *Am. Acad. of Arts and Sciences*, (1895) p. 218.

Hereaus gave in the hands of the present writer .01826 volts at the same temperature. SIEMENS [1]) and later, CALLENDAR [2]), and his co-workers have shown the same to be true in platinum thermometry.

To this end, numerous more or less complicated methods involving the use of various forms of the gas thermometer have been proposed, the carrying out of which involves the use of special apparatus which is difficult of construction and so laborious in operation, as in many cases to involve a far greater expenditure of time than is necessary for the investigation in which the thermo-elements are to be employed. By means of such apparatus in the hands of the investigators already mentioned, and by the independent methods employed by VIOLLE [3]), the melting points of copper, silver, gold, palladium, and platinum have been observed with a fairly satisfactory degree of accuracy; so that we are now in position to use these melting temperatures as reference points upon a calibration scale. Wide differences of opinion still exist concerning the absolute values to be assigned to them, but a provisional scale of temperatures at least may thus be established for any thermo-element for which the electromotive forces produced when the hot junction is brought to the temperature of these metals at their points of fusion can be determined.

In the course of a recent series of studies [4]) on the acetylene flame, I have shown that this source of radiation possesses a temperature above the melting point of platinum and that it may be used for the determination of the electromotive forces of platinum platinum-rhodium, or platinum platinum-iridium elements, corresponding to any desired temperature up to the melting point of that metal. This method possesses the advantage of extreme simplicity and it affords indications the accuracy of which leaves little to be desired.

The acetylene flame employed in this method of calibration is of the usual flat form produced by the union of two impinging jets. There are three distinct stages observable in the form of such a flame, depending

---

[1]) SIEMENS W. *Proc. of the Royal Society* (London) XIX, p. 351. (1871) also *Reports of the British Association.* (1874) p. 242.

[2]) CALLENDAR; *Philos. Trans.* (1888) p. 160; (1892) p. 119; also *Philos. Mag.* XXXII, p. 104, (1891); XXXIII, p. 220 (1892).

[3]) VIOLLE; Comptes Rendus, LXXXV, 543; LXXXIX, p. 702.

[4]) NICHOLS; *Physical Review*, X, p. 234 (1900).

upon the pressure at which the gas is supplied to the burner. In the

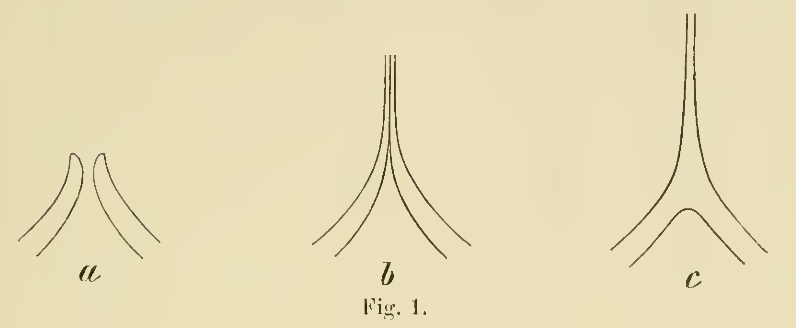


Fig. 1.

first, we have two separate cylindrical jets of small size (Fig. 1*a*) which, with increasing gas pressure meet without uniting; each being deflected, by impinging upon the other, into a vertical plane (Fig. 1*b*). At still higher pressures the actual union of the two jets takes place, giving the flame the structure shown in (Fig. 1*c*), in which the two cylindrical jets of gas in the process of combustion unite to form a single flat vein or envelope which constitutes the luminous portion of the flame. When this third stage is reached, there is great stability of form and position. Such a flame responds with a sharp lateral motion to air waves such as are produced by the slamming of a door, but is comparatively unaffected by slight drafts. Even in a room not essentially free from air currents the lateral motions of the flame, which may be accurately observed by throwing an enlarged image of it, viewed edgewise, upon a screen, rarely amount to more than .1 mm. and in an especially protected

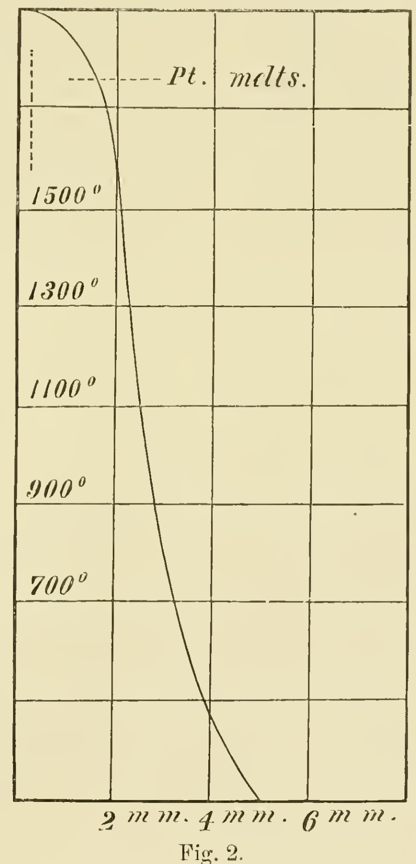
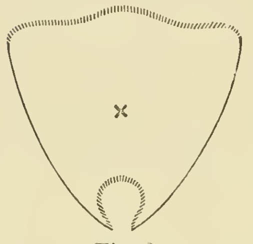


Fig. 2.

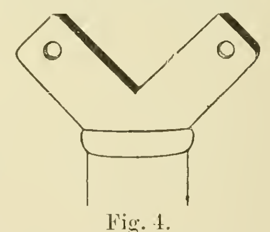
place, these lateral movements become entirely imperceptible. The temperature gradient in the layer of air bordering upon the luminous envelope of such a flame is very steep but it is capable of definite determination by exploration with suitable thermo-elements; and so long as the flame remains undisturbed by lateral drafts its stability is surprising. Fig. 2 shows the range of temperature near the flat face of an acetylene flame determined by a method already described in the paper to which reference has just been made [1]). In this diagram abscissae are distances in millimeters, measured from the median plane of the flame, and ordinates are temperatures centrigade. The vertical dotted line indicates the position of the luminous mantle of the flame; the horizontal dotted line shows the melting point of the platinum.


Fig. 3.

The line along which these measurements were made passes through the flame at right angles to the median plane; cutting the luminous mantle in the region of maximum brightness. This region is indicated approximately by the × in Fig. 3.

Description of the apparatus.

The burner used in the method to be described is of a well known form, (Fig. 4), and is made from a single block of steatite. It is mounted upon a horizontal bar of steel (Fig. 5) along which it may be moved by means of a micrometer screw. The bar is set up in an inner room without windows; being opposite a circular opening in the wall through which the flame may be observed from without. In this opening is placed the lens of a micro-camera, upon the ground glass screen of which instrument, at a distance of about two meters, an enlarged image of the flame is focussed. The platinum and platinum-rhodium or platinum-iridium wires to be tested are


Fig. 4.

---

[1]) Nichols; l. c.

drawn down to a small size (diameter about 0,01 cm.) and a thermo-element is formed by cutting pieces of the platinum wire, and of the

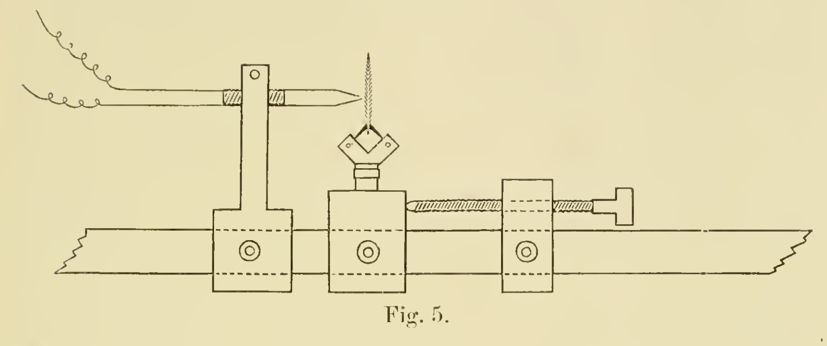


Fig. 5.

wire of the alloy to be used, about 70 cm. in length and binding these to the opposite faces of a rectangular block of wood about 1 cm. in thickness. Beyond this block the wires project about 3 cm. They are bent toward each other until the free ends are in contact, forming a V, and these ends are then fused in the oxyhydrogen flame, forming a junction which is subsequently trimmed down to the form shown in Fig. 6. This figure shows the completed junction as it appears under the microscope. The apex of the V is cut away until the arch of fused metal joining the two wires is considerably less in thickness than the diameter of the wires themselves; the face of the junction forming a smooth plane surface.

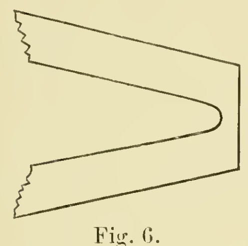


Fig. 6.

The formation of such a junction becomes, with practice, a simple matter and can be performed, as it is necessary to do after each observation, in a few moments. The junction is rigidly mounted upon the steel bar with the plane passing through the wires of the V vertical and the plane surface of the metal which forms the face of the junction parallel to the flat face of the acetylene flame. To the free ends of the wires are soldered the copper terminals of the galvanometer circuit and the junctions are placed in a bath of melting ice. The support carrying the thermo-element is mounted in such a position as to bring the face of the hot junction as nearly as possible into the center of the field of view of the camera where it is clearly visible under the illumination of the acetylene flame; which should, at the beginning of the operation, be about 1 cm. from the junction.

The micrometer screw, by means of which the flame is moved along the bar, is operated by means of a long handle with a universal joint, not shown in Fig. 5, so that the flame can be shifted by an observer sitting opposite the ground glass screen.

For the measurement of the electromotive forces by the heating of the junction a potentiometer the arrangement of which is shown in (Fig. 7) is employed. It consists of a sensitive form of d'Arsonval galvanometer, (*g*) a resistance box of 100,000 ohms (*R*) and a standard cell, (*C*). A slide wire arrangement may be used in connection with this box in cases in which it is desired to carry the balancing of the potentiometer beyond the point reached by the insertion or removal of the 1 ohm coils, but for most purposes the adjustment is sufficiently accurate without this addition to the apparatus. The electromotive force of the junction *J* is balanced against that between the point (*a*) and the variable contact point (*b*) in the usual manner. The metals the melting temperatures of which are to form points upon the calibration curve, are worked into thin foil and from this foil strips about .03 cm. in width are cut. Such a strip is looped into the angle of the *V* and drawn snugly into place; the free ends being cut away until they project only about 1 mm. beyond the face of the junction. To hold this minute loop of metal in its place, it is only necessary to press the foil carefully together around the junction. The thermo-junction carrying the loop having been mounted in the manner just described in the focus of the camera, will be clearly seen upon the ground glass screen, the ends of the loop of metal projecting towards the flame.

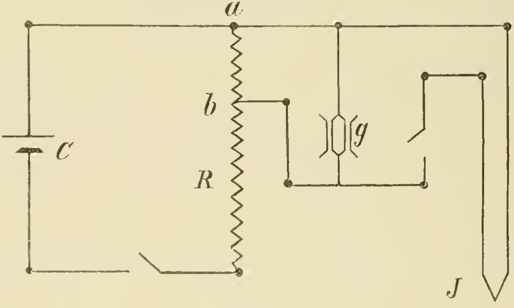


Fig. 7.

The determination of the electromotive force corresponding to the melting point is made as follows. The observer seats himself in a position where he can watch closely the image of the flame and of the thermo-element and moves the former gradually toward the junction, by means of the long handle, balancing the potentiometer approximately from time to time as the electromotive force rises with the increasing temperature.

At a definite distance from the luminous envelope of the flame, which distance depends upon the character of the metal under investigation, the projecting ends of the loop will be seen to melt. So quiet is the flame, and so well fixed the temperature gradient from its surface outward when a proper burner is used, and when the flame is placed in a locality reasonably free from air currents, that the fusion of the successive portions of the metal loop may be brought about from the end inward with the greatest nicety; and the electromotive forces may be determined at each stage until the fusion has progressed to the plane coinciding with the face of the junction. Even then in many cases, those portions of the loop of metal which lie within the angle of the junction will remain unfused although their distance from the melted portion of the loop is only a fraction of a millimeter.

The delicacy of this operation under favorable conditions is very great and the agreement of the successive readings of the melting point of a given sample of metal is excellent. It is desirable to make a series of readings, leading up to the true melting point for the reason that when the fusion of the metal loop has progressed to that portion which lies in contact with the platinum, an alloy is almost immediately formed between the fused metal and the junction itself, which affects the thermo electric indications of the couple. For this reason it is not possible to get consistent readings by repeating observations with a given junction. The proper procedure is to cut the wires back 2 or 3 mm. from the apex of the *V* after each set of readings and to make a new junction of the proper form from the free ends thus produced. This requires but little time after the operator has gained a reasonable degree of familiarity with the method.

When the metal, the melting point of which is desired, is platinum itself, the platinum wire of the junction begins to fuse at the same time as the loop, the platinum rhodium or platinum-iridium side remaining unmelted. The precise point at which this fusion of the platinum occurs, is, however, quite as definite as in the case of metals of lower melting temperature. In calibrating thermoelements constructed from the platinum and platinum-rhodium obtained from Heraus in Hanau from the same stock as that used by Holborn and Wien [1]) in their well

---

[1]) Holborn and Wien. l. c.

known researches, I obtained for the electromotive forces of my thermo-couple as stated in a previous paragraph. 01826 volts, when the platinum side of the junction was in fusion. This agrees almost exactly with the value obtained by extrapolation of a curve plotted from data given by Holborn and Wien in their paper. The coincidence served to establish at once the identity of the metals used with those employed by them, and the delicacy of the method of calibration under consideration. This method has the advantage of avoiding the use of the air thermometer and of furnaces in which the fusion of the metals takes place. The amount of metal which it is necessary to melt is almost infinitesimal. The loops used in each observation weigh only a fraction of a milligram, and the operation may be repeated time after time, at the will of the observer, with the greatest ease. On the other hand it should be noted that the method is applicable only to such metals as will fuse before oxidation in the hot outer layers of the acetylene flame.

It is not applicable to such metals as magnesium, aluminium, zinc, or iron, since these oxidize under the conditions of the experiment instead of fusing. For such of the metals of the platinum group as have a melting-point below that of the junction itself, and for gold, silver and copper, the method is a convenient one and its accuracy is, I believe, fully equal to that of any other method which has thus far been employed. As a means of calibrating thermoelements of the kind used in high temperature work, its convenience is obvious when we consider that the usual procedure frequently requires months of continued labor, skill of the highest order and extended experience on the part of the physicist. To guard against the deleterious influence upon the thermo-junction of the vapors of the flame, it is important to bring the latter up gradually by the slow action of the micrometer screw in the manner which I have already described. The atmosphere with which the junction is surrounded under these conditions contains an excess of oxygen and even where the metal to be melted is platinum itself, fusion occurs before the luminous portion of the flame, the action of which upon the thermo-electric properties of the junction is to be feared, has been reached. It is well known that a junction, the performance of which has been vitiated by exposure to the vapors of a flame or furnace, can be restored to its original condition by immersion in an oxydizing flame. In this method of calibration the junction is continually subject to such oxydation as is necessary to preserve it. Thus one of the sources of

error which it has been found most difficult to guard against in the use of the furnace is altogether avoided.

SUMMARY.

Te method briefly outlined in this paper possesses the following advantages over methods hitherto practiced for the calibration of thermo-elements and for the determination of the melting points of certain metals.

(1) The use of the air thermometer is avoided.

(2) The cumbersome and laborious procedure of fusing the metals in considerable masses within a furnace is rendered unnecessary and the difficulty of bringing the melted metal and the junction of the thermo-element to precisely the same temperature is eliminated.

(3) The elaborate precautions necessary to prevent the vitiation of the junction by the action of fumes, which constitutes one of the chief difficulties of such work when a furnace is used is avoided.

(4) The amount of metal which is necesary to use in determining melting points or in calibrating a thermo-element is much smaller in this than in the methods usually employed.

The accuracy of the methods described is believed to be fully equal to that of other known methods of calibration.

Physical Laboratory of Cornell University.

Oct. 1900.

SUR LES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES D'UN ION VIBRANT

PAR

AUGUSTE RIGHI.

I.

On sait que lorsqu'on a trois fonctions Π_1, Π_2, Π_3 de $x\,y\,z\,t$, telles que les relations:

$$\Delta \Pi_1 = A^2 \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial t^2}, \ldots\ldots \tag{1}$$

soient satisfaites, A étant l'inverse de la vitesse de propagation des perturbations électromagnétiques, les valeurs:

$$X = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial z} - \frac{\partial \Pi_3}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial y} - \frac{\partial \Pi_2}{\partial x}\right) = A^2 \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial t^2} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_2}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_3}{\partial z}\right), \ldots \tag{2}$$

$$L = A \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \Pi_3}{\partial y} - \frac{\partial \Pi_2}{\partial z}\right), \ldots\ldots$$

pour les composantes $X\,Y\,Z$ de la force électrique, et $L\,M\,N$ de la force magnétique, donnent une solution des équations de HERTZ [1]:

---

[1]) *L'Ottica delle Oscillazioni elettriche*, Bologna 1897, pag. 198. — *Die Optik der elektrischen Schwingungen*, Leipzig 1898, p. 218.

$$A\frac{\partial L}{\partial t}=\frac{\partial Z}{\partial y}-\frac{\partial Y}{\partial z},\ldots\ldots$$
$$A\frac{\partial X}{\partial t}=\frac{\partial M}{\partial z}-\frac{\partial N}{\partial y},\ldots\ldots \qquad (3)$$

Ainsi, en prenant:

$$\Pi_1=0\,,\ \Pi_2=0\,,\ \Pi_3=\frac{El}{r}\,sin[2\pi n(t-Ar)]$$

(où $r^2=x^2+y^2+z^2$), on obtient la solution particulière donnée par Hertz, et qui fait connaître les forces produites par un petit oscillateur placé à l'origine O des coordonnées, dirigé suivant l'axe des z, et dont la longueur l est supposée petite par rapport à r, même lorsque r est petit par rapport à la longueur d'onde.

Je me propose de donner les fonctions Π_1 Π_2 Π_3 qui peuvent servir pour trouver les forces produites dans l'espace à un instant quelconque par une charge électrique animée d'un mouvement pendulaire d'amplitude très petite.

II.

J'ai démontré autrefois [1]) que la même solution donnée par Hertz peut être interprétée aussi d'une autre manière.

Au lieu de supposer l'existance des deux charges variables $-E\,sin(2\pi n t)$, et $+E\,sin(2\pi n t)$ placées sur l'axe des z à des distances fixes $^1/_2\,l$ et $-{}^1/_2\,l$ de O, qui équivalent à un petit oscillateur, on peut admettre que près de l'origine se trouvent deux charges invariables $-E$ et $+E$ animées d'un mouvement pendulaire, et précisément qu'à l'instant t la charge $-E$ est sur l'axe des z à une distance $^1/_2\,l\,sin(2\pi n t)$ de l'origine, et la charge $+E$ est sur le même axe à la distance $-{}^1/_2\,l\,sin(2\pi n t)$ de O.

Or il est facile de voir qu'il y a encore d'autres interprétations possibles des formules, par lesquelles Hertz a représenté les effets produits par le petit oscillateur. On peut, par exemple, supposer, que les deux charges $-E$ et $+E$ vibrent encore sur l'axe des z, mais avec des am-

---

[1]) *L'Ottica etc.*, pag. 202. — *Die Optik etc.*, p. 223.

plitudes différentes, de manière que la distance de $-E$ à O à l'instant t soit $\frac{1}{2} l_1 \sin(2\pi n t)$ et celle de $+E$ est $\frac{1}{2} l_2 \sin(2\pi n t)$, pourvu que l'on ait $2l = l_1 - l_2$.

Soient en effet ρ_1 et ρ_2 les distances à l'instant t de $-E$ et de $+E$ au point (xyz). Le potentiel en ce point sera $V = -E\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right)$, et supposant l_1 et l_2 très petits par rapport à r:

$$V = -\frac{El}{r^3} z \sin(2\pi n t).$$

On trouve alors pour les composantes de la force électrique

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x}, \ldots\ldots$$

ou:

$$X = -3El\frac{xz}{r^5}\sin(2\pi n t),$$

$$Y = -3El\frac{yz}{r^5}\sin(2\pi n t),$$

$$Z = El\frac{x^2+y^2-2z^2}{r^5}\sin(2\pi n t),$$

et ce sont précisément les valeurs des composantes de la force électrique du petit oscillateur, lorsqu'on y suppose r petit par rapport à la longueur d'onde [1]). Cela pour la force électrique.

Quant à la force magnétique dûe aux deux charges vibrantes, considérons d'abord celle dûe à la charge $-E$. La valeur de cette force est $\frac{AEv}{\rho_1^2}\sin\varepsilon$, où $v = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2} l_1 \sin(2\pi n t)\right)$ est la vitesse de $-E$ à l'instant t, et ε l'angle compris entre ρ_1 et v. Cette force est perpendiculaire au plan passant par ρ_1 et v, et par conséquent ses cosinus de direction sont:

$$-\frac{y}{\rho \sin\varepsilon}, \quad \frac{x}{\rho \sin\varepsilon}, \quad 0.$$

Ses composantes sont donc

[1]) l. c.

$$- \tfrac{1}{2} E m l_1 \frac{y}{r^3} \cos(2\pi n t)\,, \quad \tfrac{1}{2} E m l_1 \frac{x}{r^3} \cos(2\pi n t), \qquad 0\,,$$

en supposant l_1 très petit par rapport à r, et écrivant m au lieu de $2\pi n A$.

La charge $+E$ donnera trois composantes analogues, et les composantes de la force totale seront:

$$L = - E l m \frac{y}{r^3} \cos(2\pi n t)\,,$$

$$M = E l m \frac{x}{r^3} \cos(2\pi n t)\,,$$

$$N = 0.$$

Ces composantes coincident avec celles relatives au petit oscillateur lorsqu'on suppose r petit par rapport à la longueur d'onde.

Donc les formules qui représentent les forces dûes au petit oscillateur, peuvent représenter aussi les forces dûes aux deux charges $-E$ et $+E$, qui vibrent de la manière définie plus haut.

III.

Considérons à présent un cas particulier, celui où l'on a $l_2 = 0$ et $l_1 = 2l$. En ce cas la charge $+E$ est fixe dans l'origine O pendant que la charge $-E$ vibre avec une amplitude double de l'amplitude qu'avaient, dans le premier cas du § II, les deux charges $-E$ et $+E$. Les forces seront encore les mêmes que celles produites par le petit oscillateur.

Or, pour les points très éloignés de l'origine la charge immobile n'a aucune influence sensible. En effet elle ne produit pas de force magnétique, et donne seulement la force électrique $\frac{E}{r^2}$, qui est négligeable par rapport à la force électrique totale, laquelle, pour les grandes valeurs de r, varie en raison de $1 : r$.

Si donc on admet que la charge $+E$ n'existe pas, les forces produites par la charge $-E$ seule, sont les mêmes, pour les grandes distances, que celles produites par le petit oscillateur.

IV.

Il s'agit à présent de trouver les formules relatives au ion $-E$ seul, valables, non pas seulement pour de grandes distances, mais pour une distance quelconque.

Il suffit pour cela d'ajouter à la solution qui représente les effets dûs au petit oscillateur, celle qui, au moyen des formules (1) et (2), peut représenter les effets produits par une charge $-E$ immobile à l'origine. De cette manière la charge vibrante $-E$ restera seule, et les formules que l'on trouvera, seront valables pour toute valeur de r.

Prenons les fonctions suivantes:

$$\Pi_1 = -k_1 E \log(r+x),$$
$$\Pi_2 = -k_2 E \log(r+y),$$
$$\Pi_3 = -k_3 E \log(r+z).$$

Les (2) donnent alors

$$X = -E\frac{x}{r^3}, \quad Y = -E\frac{y}{r^3}, \quad Z = -E\frac{z}{r^3}, \quad L = M = N = 0,$$

pourvu que l'on ait $k_1 + k_2 + k_3 = 1$. Avec ces trois fonctions Π_1, Π_2, Π_3, on obtient donc précisément les forces produites par une charge $-E$ immobile à l'origine des coordonnées. Par conséquent il suffit de prendre les trois fonctions suivantes:

$$\Pi_1 = -k_1 E \log(r+x),$$
$$\Pi_2 = -k_2 E \log(r+y),$$
$$\Pi_3 = -k_3 E \log(r+z) + \frac{El}{r}\sin[2\pi n(t-Ar)],$$

pour que les formules (2) donnent les composantes des forces produites par un ion de charge $-E$ vibrant sur l'axe des z avec l'amplitude l autour de l'origine.

Comme les constantes k_1, k_2, k_3, en dehors de la condition $k_1 + k_2 + k_3 = 1$, sont arbitraires, on peut donner à deux d'entre elles toute valeur; par exemple on peut prendre:

$$\Pi_1 = 0, \quad \Pi_2 = 0, \quad \Pi_3 = -E\log(r+z) + \frac{El}{r}\sin[2\pi n(t-Ar)].$$

V.

Il est à présent facile de généraliser cette solution pour arriver à celle qui représente les ondes produites par un ion, dont le mouvement vibratoire dans l'espace a pour composantes suivant les trois axes des vibrations pendulaires de même période, mais de phases et amplitudes différentes.

Posant $\theta = 2\pi n (t - A r)$ et appelant $l_1\ l_2\ l_3$ les amplitudes des trois vibrations composantes et $\alpha_1\ \alpha_2\ \alpha_3$ la valeur angulaire des phases, il suffira de prendre pour les fonctions auxiliaires les expressions suivantes:

$$\Pi_1 = - k_1\, E \log (r + x) + \frac{E l_1}{r} \sin (\theta - \alpha_1),$$

$$\Pi_2 = - k_2\, E \log (r + y) + \frac{E l_2}{r} \sin (\theta - \alpha_2),$$

$$\Pi_3 = - k_3\, E \log (r + z) + \frac{E l_3}{r} \sin (\theta - \alpha_3),$$

pourvu que l'on ait $k_1 + k_2 + k_3 = 1$.

Les équations (2) donnent alors

$$X = - \frac{E x}{r^3}$$

$$- \frac{E m^2 l_1}{r^3} \left\{ \left[r^2 - x^2 + \frac{3 x^2 - r^2}{m^2 r^2} \right] \sin (\theta - \alpha_1) + \frac{3 x^2 - r^2}{m r} \cos (\theta - \alpha_1) \right\}$$

$$+ \frac{E m^2 l_2}{r^3} x y \left\{ \left[1 - \frac{3}{m^2 r^2} \right] \sin (\theta - \alpha_2) - \frac{3}{m r} \cos (\theta - \alpha_2) \right\}$$

$$+ \frac{E m^2 l_3}{r^3} x z \left\{ \left[1 - \frac{3}{m^2 r^2} \right] \sin (\theta - \alpha_3) - \frac{3}{m r} \cos (\theta - \alpha_3) \right\}$$

. . . . (4)

$$L = \frac{E m^2}{r^2} \left\{ l_3 y \left[\sin (\theta - \alpha_3) - \frac{1}{m r} \cos (\theta - \alpha_3) \right] \right.$$

$$\left. - l_2 z \left[\sin (\theta - \alpha_2) - \frac{1}{m r} \cos (\theta - \alpha_2) \right] \right\},$$

. . . .

Ces expressions deviennent plus simples pour les valeurs très grandes de r. On a alors en effet:

$$X = -\frac{Em^2 l_1}{r^3}(r^2 - x^2)\sin(\theta - \alpha_1)$$

$$+\frac{Em^2 l_2}{r^3}xy\sin(\theta - \alpha_2)$$

$$+\frac{Em^2 l_3}{r^3}xz\sin(\theta - \alpha_3),$$

. . . . (5)

$$L = \frac{Em^2}{r}[l_3 y\sin(\theta - \alpha_3) - l_2 z\sin(\theta - \alpha_2)],$$

. . . .

VI.

Ces dernières valeurs vérifient les relations suivantes:

$$Xx + Yy + Zz = 0,$$

$$Lx + My + Nz = 0,$$

$$XL + YM + ZN = 0,$$

qui montrent que la force électrique et la force magnétique sont entre elles à angle droit, et perpendiculaires à la droite qui va de la position d'équilibre du ion au point (xyz), auquel elles se rapportent. On a donc des ondes transversales, qui peuvent représenter les ondes lumineuses, ce qui est naturel, vu que si l'on pose $l_1 = l_2 = 0$, $l_3 = l$, les formules (5) deviennent identiques à celles, que l'on déduit pour r très grand des formules données par Hertz pour son petit oscillateur.

On est donc libre de considérer les vibrations d'une particule dans une source lumineuse, soit comme des oscillations électriques dans un oscillateur hertzien très petit, soit comme des vibrations mécaniques d'un couple (considéré déjà dans le § II) de deux points ayant des charges égales et contraires, soit enfin comme des vibrations d'un simple ion.

La charge de ce ion peut être supposée soit positive soit négative; mais il n'en est plus de même lorsqu'on admet la conception, par la-

quelle M. LORENTZ a pu prévoir et expliquer le phénomène de ZEEMAN.

Considérons en effet le cas particulier $l_1 = 0$, $l_2 = l_3 = l$, $\alpha_2 = 0$, $\alpha_3 = -\frac{1}{2}\pi$. On a ainsi un ion de charge $-E$ doué d'une vibration circulaire, et précisément un ion, qui parcourt une circonférence dans le plan yz ayant son centre en O et un rayon l. Si on observe de x vers O le mouvement du ion est lévogyre.

Or les formules (5), appliquées à ce cas particulier, montrent que pour tout point de l'axe des x assez éloignée de l'origine les deux forces ont des valeurs constantes et tournent uniformément à gauche autour du dit axe avec une période $1 : n$, et l'on a ainsi l'équivalent d'un rayon lumineux à polarisation circulaire lévogyre.

Si la charge du ion est supposée positive, le rayon reste lévogyre. Le sens de la polarisation ne dépend donc pas du signe de la charge du ion. Mais si l'on tient compte du sens dans le quel le phénomène de ZEEMAN se produit, et l'on admet que la cause de ce phénomène est bien celle que M. LORENTZ lui a assigné, on est obligé d'admettre, comme on l'a fait déjà remarquer, que le ion, dont le mouvement produit le rayon à polarisation circulaire, a une charge négative.

Il serait facile de tirer des formules données de nombreuses conséquences; mais je m'en abstiendrai, d'autant plus qu'elles sont analogues à celles qui se rapportent aux ondes produites par un couple de deux charges électriques de signes contraires, étudiées déjà dans l'ouvrage cité plus haut.

NOTES ON THE REFRACTIVITIES OF THE INACTIVE GASES

BY

WILLIAM RAMSAY, F. R. S.

In the course of a research on the properties of argon, Lord RAYLEIGH, (Proceedings of the Royal Society, volume 59, p. 203), devised a simple apparatus by means of which it is possible to compare the refractivity of argon with that of air. Since that time I have been frequently engaged in determining the different refractivities of the inactive constituents of the atmosphere; and I have pleasure in giving a short account of these experiments in order to present a tribute to my friend Professor LORENTZ, which may be of interest to him, and to those who have followed his lines of research.

It will be seen on consulting Lord RAYLEIGH's paper, that the refractivity is measured in the following manner: Light from a paraffin lamp passes through a fine slit, cut with a razor in tin-foil pasted on glass. The beam is made parallel by passage through an achromatic plano-convex lens of about 1 foot focal length. It then divides; the upper portion passes through air, and, after extraneous light is cut off by passage through two wide slits, it is brought to a focus by a lens similar to the first, and the bands produced are viewed by a cylindrical lens of very short focus. The lower portion of the beam traverses two tubes 32 cms. long and 2 mms. in diameter, placed close together and closed at each end with plates of optically worked glass. Each of these tubes contains one of the gases to be examined and each is connected with a

manometer and a movable reservoir with capillary tubing. So that on raising or lowering the reservoir the pressure of the gases can be so adjusted that the interference-bands formed in the lower of the field can be accurately brought into line with the stationary bands in the upper half. Readings of pressure are taken on both manometers at pressures not differing greatly from that of the atmosphere; then, on lowering the reservoirs, readings on both manometers are taken at lower pressures, the bands being again made to coincide in position with the upper fiducial bands. The ratio of the refractivities is inversely as the differences of pressure in the two gases. The influence of temperature does not appear, for the tubes of the manometer lie side by side, and may be regarded as equally affected by variations of temperature.

The accuracy of the method varies with the value of the refractivity of the gas. For, if the gas has a low refractivity, then a great difference of pressure produces the passage of fewer bands across the field than if it has a high one; and, as the accuracy of reading may safely be taken as the twenty-fifth of a band, and as between thirty and forty bands passed the field with such gases as oxygen, nitrogen, and argon, the error may be taken in such cases as from 1 in 750 to 1 in 1000.

The tubes containing the gases to be examined were connected with a Töpler's pump; and before admission of gas each tube was pumped empty, so that in an attached Plücker's tube there was brilliant phosphorescence. The tubes were then washed out with the gases to be admitted, the apparatus again evacuated, and the final quantity of gas allowed to enter by a contrivance a description of which is to be found in the „Trans. Chem. Soc.", vol. 67, p. 686.

In determining the refractivity of such a gas as helium or neon, hydrogen was used as a standard of comparison; in order to ensure the purity of the hydrogen it was made by warming a tube containing palladium-hydrogen which had been prepared by admitting hydrogen made from pure zinc and sulphuric acid into contact with spongy palladium. The tube was pumped empty in the cold and then gently warmed; it was again allowed to cool and again pumped empty. The hydrogen was then collected, passing slowly through a tube, filled with phosphoric anhydride, into the experimental tube. For the refractivities of the heavier gases the comparison was made with air.

Determined in this way, the refractivity of the inactive gases compared with air was:

Helium.	Neon.	Argon.	Krypton.	Xenon.
0,1238	0,2345	0,968	1,449	2,364.

These figures are proportional to the quantity $(\mu - 1)$; and on dividing by the densities of the gases, or what comes to the same thing, their atomic weights, a series of figures is obtained which expresses the retardation of light by equal quantities of matter.

These quantities are given in the following short table.

$$\frac{0,1238}{4} = 0,0309$$

$$\frac{0,2345}{20} = 0,0172$$

$$\frac{0,968}{40} = 0,0242$$

$$\frac{1,449}{81,76} = 0,0177$$

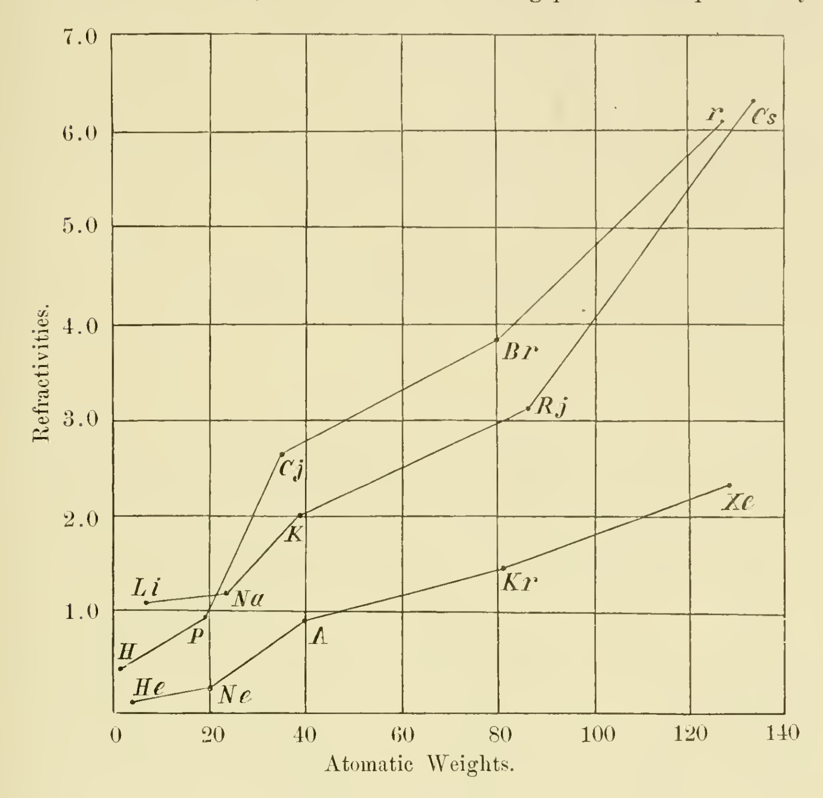
$$\frac{2,364}{128} = 0,0184$$

It will be noticed that these figures may be divided into two classes; helium and argon are both higher than neon, krypton, and xenon, and the last three yield almost the same number. Whatever be the reason of this, it appears that the molecular structure of the last three offers less opposition to the passage of light than that of the first two; it is curious to notice such a variation of behaviour of gases which on all other grounds must be pronounced to possess a similar character.

Somewhat similar relations are found with neighbouring series of elements of their refractivities, ascertained, for the most part by measurements of that of their compounds, are reduced to the scale of air as unity. The numbers are far less certain, and must be accepted with caution; but they are:

Hydrogen.	Fluorine.	Chlorine.	Bromine.	Iodine.
0,475	0,05 (?)	0,075	0,048	0,048
Lithium.	Sodium.	Potassium.	Rubidium.	Caesium.
0,15	0,048	0,051	0,036	0,048

Here, too, it will be noticed that the quotient of the first and third element of each series is a higher number than that furnished by the other three elements; and this affords a strong proof of the periodicity



of all three series of elements. The analogy is also seen in the accompanying diagram, where ordinates are atomic weights, and abcissae, refractivities compared with air as unity.

SUR L'ÉQUILIBRE DE CRISTAUX MIXTES AVEC LA PHASE VAPEUR

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM

La théorie des équilibres de deux ou plusieurs phases — qui n'aurait pu prendre le développement, que j'ai pu lui donner, sans le secours de mon maître et ami Lorentz — ne s'est occupé jusqu'ici que rarement des équilibres dans lesquels entrent comme phase solide des cristaux mixtes. Il y a là encore beaucoup de parties à développer.

La présente notice a pour but de donner une courte esquisse de l'équilibre entre les cristaux mixtes et leur phase vapeur, ainsi que des rapports entre cet équilibre et d'autres, où ces cristaux peuvent prendre naissance. Jusqu'à présent, dans l'étude des cristaux mixtes, les équilibres possibles avec de la vapeur n'avaient pas été considérés. Je me propose de traiter à présent le cas le plus simple, savoir celui où deux substances A et B sont miscibles en toute proportion à l'état solide. Dans un pareil cas, les deux substances seront assurément aussi complètement miscibles à l'état liquide; la même chose est établie pour l'état de vapeur.

Les relations des trois phases entre elles ou deux à deux se déduisent le plus simplement en partant de l'équilibre entre liquide et vapeur. Supposons pour commencer une température au-dessus du point de fusion de la substance le plus difficilement fusible. Nous admettrons que ce soit la substance B, et en outre que, comparée avec A, elle ait la tension de vapeur la plus faible. Dans la fig. 1 on porte sur l'axe des

abscisses AB tous les rapports de mélange entre A et B, tandis que les ordonnées expriment les pressions. CA est donc la tension de vapeur de A, DB celle de B à la température déterminée; ClD représente les tensions de vapeur des divers mélanges liquides, et CgD les mélanges gazeux correspondants. Le liquide et la vapeur qui se correspondent mutuellement ont la même pression, et sont donc représentés par les extrémités des horizontales de jonction menées entre les deux courbes. La figure représente l'agencement le plus simple de ces droites; il se présente quand les tensions de vapeur diminuent graduellement, en même temps que la teneur en la substance la moins volatile B augmente.

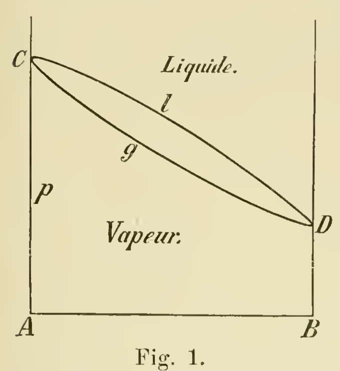


Fig. 1.

On peut maintenant faire une construction analogue pour les températures plus basses; dans ces conditions, les courbes sont situées de plus en plus bas. On pourra ensuite porter ces figures sur un axe des températures, ce qui fera prendre naissance à une surface courbe à deux nappes (fig. 2), laquelle du côté droit vient tomber sur la courbe de tension de vapeur $D'DO$ du liquide B, du côté gauche sur la courbe correspondante $C'CP$ du liquide A.

Fig. 2.

Continuons à présent jusqu'aux basses températures. Alors, du côté de *B*, ainsi que nous l'avons admis, c'est la température du point triple *O* qui sera tout d'abord atteinte; à des températures encore plus basses, c'est le point triple *P* qui sera atteint.

Admettons que le dépôt des cristaux mixtes se fasse suivant le type le plus simple, déjà antérieurement indiqué, notamment celui où les points de fusion des cristaux mixtes de la série de mélanges tout entière sont compris entre les points de fusion des substances *A* et *B*.

Prenons une température légèrement inférieure à *O*. Dans ce cas on ne saurait prolonger les courbes *C l D* et *C g D* jusqu'au contact de l'axe *B*, attendu que la substance *B* n'existe plus à l'état liquide au-dessous de *O*, quand nous ne considérons que les équilibres stables. Au contraire, la figure devra se rattacher au point de la ligne *O F* qui exprime la tension de vapeur de la substance solide *B* pour la température choisie. La manière dont cela se réalise est facile à comprendre quand on se rappelle les relations existant entre la concentration des cristaux mixtes et du liquide, pouvant coexister aux températures inférieures à *O*. J'ai déjà montré antérieurement que, si la courbe de fusion des cristaux mixtes descend de *O* vers *P*, les cristaux mixtes sont toujours plus riches en *B* que le liquide, avec lequel ils sont en équilibre.

Si donc la concentration des cristaux est exprimée par *c*, celle des liquides par c_1, on aura $c > c_1$.

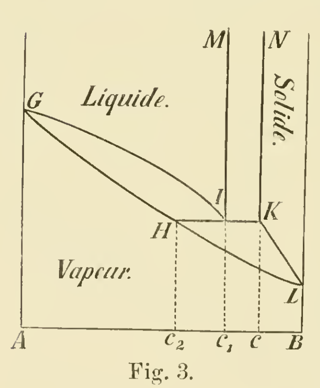


Fig. 3.

Dans le voisinage du point *O*, les deux valeurs seront encore voisines du point *B*, fig. 3. D'autre part, il résulte de la fig. 1, que, représentant par c_2 la concentration de la phase gazeuse, nous aurons $c_1 > c_2$. D'où il suit que $c > c_1 > c_2$. Elevons en ces points des perpendiculaires représentant la tension d'équilibre commune; nous obtiendrons les points *H I K*. Le système liquide-vapeur sera seulement possible entre *A* et les concentrations c_1 et c_2, exprimées par les courbes *G I* pour la phase liquide et *G H* pour la phase gazeuse.

Quant aux cristaux mixtes, *c* exprime la concentration qui peut exister en présence de liquide. Des cristaux à teneur plus considérable en *B* ont toutefois pris naissance à des températures plus élevées aux

dépens de liquides plus riches en *B*. Ils doivent donc nécessairement être capables d'exister indépendamment et par suite aussi avec leurs vapeurs respectives à la température considérée, de sorte qu' il y aura un courbe *K L* exprimant les tensions de vapeur de cette série pour les concentrations comprises entre *c* et *B* pur.

Cette courbe doit nécessairement descendre. Le point *K* en effet est situé à la même hauteur que les points *H* et *I*. Si l'on pouvait prolonger les courbes *GH* et *GI* jusqu'à l'axe *B*, alors le point exprimant la tension de vapeur du liquide *B* serait situé plus bas que *H I*. Or *L* représente la tension de vapeur de *B* solide, qui est encore plus faible, de telle sorte que le point *L* est situé au-dessous de *H I K*.

La courbe exprimant la composition de la série de vapeurs capable d'exister en présence de la série de cristaux mixtes, doit nécessairement commencer en *H*, attendu que *H* est la phase gazeuse coexistant également bien avec le liquide *I* et avec les cristaux mixtes *K*. De plus, cette courbe doit également se terminer en *L*.

La courbe *H L* de la figure représente donc les pressions et les compositions de la phase gazeuse appartenant à la courbe *K L* des cristaux mixtes. Les points correspondants sont donc naturellement situés de nouveau sur des droites de jonction horizontales.

La courbe de vapeur *HL* va rencontrer en *H* la courbe de vapeur *GH*, appartenant aux phases liquides. Ce fait résulte déjà nécessairement de ce que dans la phase vapeur tous les rapports de mélange sont possibles. Toutefois, au point de rencontre *H* des deux courbes, il y a une brisure. Le sens de cette dernière se dégage immédiatement de la considération, que la courbe *GH* prolongée irait rencontrer l'axe *B* en un point situé au-dessus de *L*.

Passons à une plus basse température. Alors les points *G* et *L* descendent, et les points *H I K* se déplacent davantage vers *A*. Non loin du point *P*, la figure prendra donc l'aspect de la fig. 4. Les courbes *G'I'* et *G'H'* sont beaucoup diminué de longueur, les courbes *K' L'* et *H' L'* au contraire se sont considérablement allongées. Au point *P*, les points *HIK* coïncident entre eux et avec l'axe *A*.

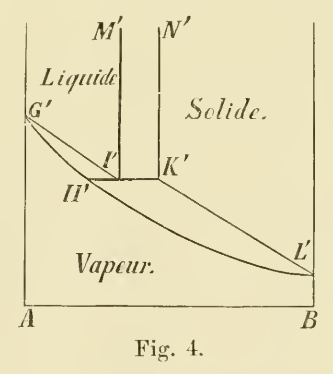


Fig. 4.

Prenons des températures inférieures à P, la phase liquide disparaîtra, et il ne restera que l'équilibre entre les cristaux mixtes et la vapeur. Cela sera exprimé par les deux courbes EmF et EgF fig. 5, dont la première s'applique aux cristaux mixtes et la deuxième à la phase gazeuse. Les points E et F représentent les tensions de vapeur de A et B solides.

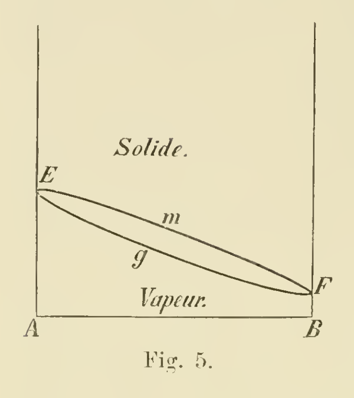


Fig. 5.

Aux températures successivement descendantes ces courbes relient donc dans l'espace les courbes de tension de vapeur des constituants solides PE et OF. Cela fait que prend naissance une surface courbe à deux nappes, exprimant l'équilibre entre les phases solide et gazeuse, surface qui sous tous les rapports est analogue à la surface à deux nappes. s'étendant au-dessus de O, et exprimant l'équilibre des phases liquide et gazeuse.

Les deux parties de la nappe relative à la phase gazeuse vont se rejoindre suivant la courbe dans l'espace PHO; la nappe liquide est limitée vers le bas par la courbe dans l'espace PIO, la nappe des cristaux mixtes est limitée vers le haut par la courbe dans l'espace PKO.

Un troisième système de deux nappes est cependant encore possible. Les courbes PIO et PKO représentent en effet les cristaux mixtes et phases liquides coexistant sous tension de vapeur. Elles pourront être toutes les deux en équilibre sous pression plus élevée; elles modifieront alors plus ou moins leur composition. Dans ce cas, dans les coupes figs. 3 et 4, de I et K pourront être menées vers le haut deux autres courbes IM et KN, qui exprimeront sous pression croissante les phases liquide et solide coexistantes. A cause des faibles modifications subies par les compositions, ces courbes ont été menées verticalement Elles peuvent, ou l'une d'entre elles, ou les deux, se diriger aussi bien vers la gauche que vers la droite. La jonction de toutes les courbes MI donnera de nouveau une surface liquide; les courbes KN réunies formeront la surface des cristaux mixtes coëxistants. Les deux surfaces se rejoindront à droite et à gauche suivant les courbes PQ et OR, qui représentent les courbes de fusion de la substance A et de la substance B.

Le graphique ainsi construit exprime donc les relations des équilibres: cristaux mixtes + liquide, cristaux mixtes + vapeur et liquide

+ vapeur. Il donne une représentation des rapports les plus simples ainsi que de l'équilibre des trois phases, prenant naissance par la coïncidence des trois systèmes de deux phases.

Dans la figure, les variations de tension des courbes *PHO*, *PIO* et *PKO* sont représentées s'abaissant de *P* vers *O*; l'inverse est également possible, et de même l'apparition d'un maximum ou d'un minimum.

D'autres complications peuvent prendre naissance par l'apparition d'un maximum ou minimum dans les courbes *EF* ou par le fait que les substances ne sont pas complètement miscibles à l'état solide. Il ne sera pas difficile de changer les figures pour ces cas particuliers. On aura plus de peine à trouver des exemples des divers types, attendu que les tensions de vapeur de mélanges solides sont le plus souvent très petits, et que la détermination de ces tensions sera fréquemment troublée par la lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres, auxquels prennent part les cristaux mixtes.

Amsterdam, 31 octobre 1900.

UEBER DAS ELECTRISCHE ANALOGON DES ZEEMAN-EFFECTES

VON

W. VOIGT.

Die überraschende und schöne Erklärung, welche Herr LORENTZ mit Hülfe seiner allgemeinen Theorie der Electrodynamik für das *directe* ZEEMAN'sche Phänomen gegeben hat, findet in meinen Untersuchungen über den *inversen* ZEEMAN-Effect eine Art von formaler und inhaltlicher Ergänzung. Während Herr LORENTZ, von einer ganz bestimmten Vorstellung über den Mechanismus des Vorganges ausgehend, fast ausschliesslich die Veränderung der *Emission* einer Lichtquelle durch die Einwirkung eines Magnetfeldes behandelt, beschäftigen sich meine Arbeiten unter alleiniger Heranziehung allgemeiner Ueberlegungen mit der *Absorption* und *Doppelbrechung* in magnetisch beeinflussten Körpern. Durch den KIRCHHOFF'schen Satz steht ein Theil der auf dem einen und der auf dem anderen Wege erhaltenen Resultate in directer Beziehung, und die hierbei hervorgetretene Uebereinstimmung der beiderseitigen Ergebnisse mit einander, wie andererseits aller mit der Erfahrung, erweckt das Vertrauen, dass in jenen Ueberlegungen das Wesentliche des so merkwürdigen Vorganges richtig aufgefasst ist.

Bei dem nächst verwandten Problem der *electrischen Einwirkung auf Emission und Absorption* fehlte bisher eine solche Zusammenwirkung der beiden Methoden. Es liegen hier nur erst die Formeln vor, welche von mir in erneuter Anwendung der in der Magnetoptik benutzten allgemeinen Principien gewonnen sind [1]), und welche als mit der Erfahrung im Einklang bezeichnet werden dürfen.

Freilich liegen in diesem Gebiete zur Zeit Beobachtungen nur allein

[1]) W. VOIGT, Wied. Ann. Bd. 69, p. 297, 1899.

über die electrische Doppelbrechung fast durchsichtiger Körper im electrischen Felde vor; die Prüfung konnte somit gerade auf die interessantesten Vorgänge, welche die Theorie in der Nähe scharfer Absorptionsstreifen fordert, nicht erstreckt werden. Von diesen zog besonders ein electrisches Analogon des inversen ZEEMAN-Effectes die Aufmerksamkeit auf sich, das sich in den beiden Hauptfällen kurz so darstellt.

Ein Körper mit feinen und hinreichend getrennten Absorptionsstreifen in seinem Spectrum zeigt für natürliches Licht, welches ihn *parallel* zu den Kraftlinien des Feldes (und zwar hier *ohne* Doppelbrechung) durchsetzt, *eine Verschiebung dieser Streifen ohne Zerlegung*, für Licht, welches ihn *normal* zu den Kraftlinien (und zwar hier *mit* Doppelbrechung) durchsetzt *eine Verschiebung mit begleitender Zerlegung*. Dabei nimmt im zweiten Falle die eine erzielte Componente des Streifens dieselbe Lage ein, wie im ersten der unzerlegt verschobene Streifen Für die Lage der anderen Componente giebt die allgemeinste Theorie keine Bestimmung; eine sehr plausible speciellere Fassung dagegen verlangt für dieselbe den *dreifachen* Betrag der Verschiebung der ersteren. Die Verschiebungen sind dem Quadrat der wirkenden Feldstärke proporti nal.

Mit den Grundlagen der Theorie zusammen konnte dieses Resultat als *sehr wahrscheinlich der Wirklichkeit entsprechend* bezeichnet werden, wenngleich bislang mehreren Forschern, die sich mit dem Aufsuchen einer Wirkung eines electrischen Feldes auf die Linien eines Gasspectrums (also mit dem elektrischen Analogon zu dem *directen* ZEEMAN-Effect) beschäftigt hatten, der Nachweis einer solchen nicht gelungen war.

Diese Warscheinlichkeit wird nun verstärkt durch den Umstand, dass *die* LORENTZ'*sche elementare Theorie des directen* ZEEMAN-*Effectes in einer nahezu selbstverständlichen Ausgestaltung bezüglich des directen electrooptischen Effectes zu genau denselben Resultaten führt, welche die von mir benutzte Behandlungsweise des inversen Phänomens bei Anwendung des* KIRCHHOFF'*schen Satzes liefert.*

Den Nachweis hierfür zu erbringen und damit die Fruchtbarkeit der von Herrn LORENTZ vertretenen Theorie von einer neuen Seite zu zeigen ist der Hauptzweck dieser Notiz. Daneben wird eine Schätzung der Grössenordnung der durch die Theorie signalisirten Veränderungen der Spectral- resp. Absorptionslinien mitgetheilt werden, welche begreiflich macht, dass das überaus feine Phänomen der Beobachtung bisher verborgen geblieben ist.

1) Die LORENTZ-WIECHERT'sche Jonentheorie der Electricität betrachtet die in den leuchtenden Körpern schwingenden electrischen Theilchen oder Electronen von der scheinbaren Masse m durch eine Art von elastischer Kraft an (in Wahrheit ihrerseits relativ langsam bewegte) Gleichgewichtslagen, etwa die ponderablen Moleküle M selbst, gebunden, und setzt für eines von ihnen die Bewegungsgleichungen demgemäss folgendermassen an:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad m\frac{d^2y}{dt^2} = -ky, \quad m\frac{d^2z}{dt^2} = -kz, \tag{1}$$

worin k eine positive Constante bezeichnet. Man darf es als selbstverständlich bezeichnen, dass das vorstehend angenommene Gesetz der wirkenden Kräfte $X = -kx$ u. s. f. nur eine *erste Annäherung* darstellt; denn für wachsende Entfernungen muss schliesslich die wirkende Kraft abnehmen und verschwinden. Wir fassen demgemäss den gemachten Ansatz $X = -kx$ als das erste Glied einer TAYLOR'schen Reihe auf, die nach Potenzen der Coordinaten x, y, z fortschreitet und deren höhere Glieder bei der gewöhnlichen Betrachtung vernachlässigt werden dürfen, aber bei anderen Vorgängen gelegentlich Bedeutung erhalten. Discutirt man diese höheren Glieder der resp. Ausdrücke für X, Y, Z, indem man (wenigstens im Mittel) das Kraftfeld als um das Molekül M von kugeliger Symmetrie ansieht, so gelangt man zu dem Resultat, dass die Glieder zweiter Ordnung verschwinden und diejenigen dritter die resp. Factoren r^2x, r^2y, r^2z haben müssen, wobei

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

gesetzt ist. So gelangt man zu den erweiterten Ansätzen

$$X = -(k + k'r^2)x, \quad Y = -(k + k'r^2)y, \quad Z = -(k + k'r^2)z, \tag{2}$$

in denen k' eine Constante ist, welche nach dem Ausdruck

$$K = (k + k'r^2)r \tag{3}$$

für die resultierende Kraft sich anschaulich durch die Beziehung

$$\frac{1}{6}\frac{\partial^3 K}{\partial r^3} = k' \tag{4}$$

bestimmt.

Die Bewegungsgleichungen (1) nehmen hiernach die Gestalt an:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -(k + k' r^2)x, \quad m\frac{d^2y}{dt^2} = -(k + k' r^2)y,$$
$$m\frac{d^2z}{dt^2} = -(k + k' r^2)z. \tag{5}$$

Wir wollen nun annehmen, dass das betrachtete Electron ausser der Kraft K noch einer constanten electrischen Feldstärke R, welche parallel zur Z-Axe wirkt, ausgesetzt sei, und dass dadurch seine Gleichgewichtslage um einen Betrag ζ_0 verschoben werde, welcher gross ist gegen die Schwingungsamplituden und somit gegen die ausserhalb des electrischen Feldes erreichten Werthe x, y, z. Setzen wir dann

$$x = \xi, \quad y = \eta, \quad z = \zeta_0 + \zeta \tag{6}$$

und beschränken uns in Bezug auf ξ, η, ζ auf die niedrigsten Glieder, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} m\frac{d^2\xi}{dt^2} &= -(k + k'\zeta_0^2)\xi, \quad m\frac{d^2\eta}{dt^2} = -(k + k'\zeta_0^2)\eta, \\ m\frac{d^2\zeta}{dt^2} &= eR - (k + k'\zeta_0^2)\zeta_0 - (k + 3k'\zeta_0^2)\zeta. \end{aligned} \tag{7}$$

Da ζ_0 die neue Gleichgewichtslage des Electrons bestimmen soll, so ergiebt sich dafür:

$$\zeta_0 (k + k'\zeta_0^2) = eR, \tag{8}$$

oder in erster Annäherung:

$$\zeta_0 = eR/k. \tag{9}$$

Diese Annäherung darf in die kleinen in k' multiplicirten Glieder der Gleichungen (7) eingeführt werden, wodurch dieselben die Gestalt erhalten:

$$m\frac{d^2\xi}{dt^2} = -\left(k + \frac{k' e^2 R^2}{k^2}\right)\xi, \quad m\frac{d^2\eta}{dt^2} = -\left(k + \frac{k' e^2 R^2}{k^2}\right)\eta,$$
$$m\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -\left(k + \frac{3k' e^2 R^2}{k^2}\right)\zeta. \tag{10}$$

Hieraus folgt, dass die drei Verrückungscomponenten nach den Coordinatenaxen, welche nach (1) ursprünglich *dieselbe* Periode τ besassen, gegeben durch:

$$\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 = \frac{k}{m}, \tag{11}$$

nunmehr im electrischen Feld die Perioden τ_1, τ_2, τ_3 besitzen, gegeben durch:

$$\left(\frac{2\pi}{\tau_1}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\tau_2}\right)^2 = \frac{1}{m}\left(k + \frac{k' e^2 R^2}{k^2}\right), \left(\frac{2\pi}{\tau_3}\right)^2 = \frac{1}{m}\left(k + \frac{3 k' e^2 R^2}{k^2}\right). \tag{12}$$

Wegen der Kleinheit von k' folgt hieraus auch

$$\tau - \tau_1 = \tau - \tau_2 = \frac{k' e^2 R^2 \tau^3}{8\pi^2 m k^2}, \quad \tau - \tau_3 = \frac{3 k' e^2 R^2 \tau^3}{8\pi^2 m k^2}, \tag{13}$$

oder bei Einführung der ihnen in Luft oder auch im Vacuum entsprechenden Wellenlängen $\lambda_h = \tau_h v$:

$$\lambda - \lambda_1 = \lambda - \lambda_2 = \frac{k' e^2 R^2 \lambda \tau^2}{8\pi^2 m k^2}, \quad \lambda - \lambda_3 = \frac{3 k' e^2 R^2 \lambda \tau^2}{8\pi^2 m k^2} \tag{14}$$

Berücksichtigt man, dass nach der LORENTZ'schen Theorie sich in grössere Entfernungen von dem leuchtenden Theilchen aus nur die Schwingungscomponenten normal zum Radiusvector als Lichtschwingungen geltend machen, so erkennt man, dass nach den vorstehenden Entwickelungen ein von Natur einfarbig mit der Periode τ leuchtender Körper im electrischen Felde *parallel zu den Kraftlinien* wieder einfarbiges Licht aber von etwas geänderter Periode τ_1 aussendet, dagegen *normal zu den Kraftlinien* zwei Farben von denen die eine der Periode τ_1, die zweite einer anderen Periode τ_3 entspricht. Dabei ist

$$\tau_3 - \tau = 3(\tau_1 - \tau), \quad \lambda_3 - \lambda = 3(\lambda_1 - \lambda). \tag{15}$$

Die Schwingungen, die sich *parallel* zu den Kraftlinien fortpflanzen, stellen *natürliches* Licht dar; von denen, die sich *normal* zu den Kraftlinien fortpflanzen, sind diejenigen mit der Periode τ_1 nach dem Meridian resp. Hauptschnitt, diejenigen mit der Periode τ_3 normal dazu *polarisirt*.

Diese Resultate entsprechen sämmtlich genau dem, was die oben citirte Theorie des inversen Vorganges, und zwar bezüglich des Verhältnisses von $\tau_1 - \tau$ zu $\tau_3 - \tau$ dem, was die Theorie in der *speciellen* Fassung geliefert hat. Man wird hierin, wie schon eingangs ausgesprochen, ein neues Argument für die Wahrscheinlichkeit der früher signalisirten Resultate finden dürfen.

2) Der Umstand, dass die molekulare Theorie sich gerade mit der *specielleren* Fassung der von mir früher gegebenen übereinstimmend erweist, hat einen einfachen Grund, der ein gewisses Interesse erregt. In jener speciellen Fassung der Theorie wurden die Grundgleichungen mit Hülfe der Erweiterung des gewöhnlichen Ausdruckes für die electrische Energie durch Hinzunahme von Gliedern mit höheren Potenzen der electrischen Vectorcomponenten gewonnen [1]); dies hat die Folge, dass bei electrostatischen Vorgängen an die Stelle der Dielectricitätsconstanten D eine Function der Feldstärke R tritt von der Gestalt $D_0 + D_1 R^2$ tritt, in der D_0 und D_1 Constanten bezeichnen. Die oben entwickelte Vorstellung führt aber, wie leicht erkennbar, zu dem analogen Resultate.

In der That ergiebt die Formel (8) bei, wie angenommen, sehr kleinem k' für die Verschiebung ζ_0 der Gleichgewichtslage der Electronen im Feld von der Stärke R bei näherungsweiser Auflösung

$$\zeta_0 = \frac{eR}{k}\left(1 - \frac{k' e^2 R^2}{k^3}\right). \tag{16}$$

Hieraus folgt für ein Medium mit nur einer Gattung von Electronen bei Einführung von deren Anzahl $\varkappa$ pro Volumeneinheit das specifische electrische Moment μ nach der Formel

$$\mu = \varkappa \zeta_0 e = \frac{\varkappa e^2 R}{k}\left(1 - \frac{k' e^2 R^2}{k^3}\right). \tag{17}$$

Die Electrisirungszahl oder electrische Susceptibilität η ergiebt sich hiernach zu

$$\eta = \frac{\varkappa e^2}{k}\left(1 - \frac{k' e^2 R^2}{k^3}\right), \tag{18}$$

[1]) W. Voigt, l. c. p. 314.

die Diélectricitätsconstante D zu

$$D = 1 + 4\pi\eta = D_0 + D_1 R^2, \tag{19}$$

wobei gilt

$$D_0 = 1 + \frac{4\pi\,\varkappa\,e^2}{k}, \quad D_1 = -(D_0 - 1)\,\frac{k'\,e^2}{k^3}; \tag{20}$$

dies ist aber in Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten.

Bei Einführung des Ausdruckes (11) für k findet man auch

$$D_1 = \frac{dD}{dR^2} = -(D_0 - 1)\frac{k'\,e^2\,\tau^2}{4\pi^2\,m\,k^2}. \tag{21}$$

Bezeichnet man nun als *relative Zerlegung* ρ der für das Medium (mit nur einer Art Electronen) characteristischen Spectrallinie den Quotienten $(\lambda_1 - \lambda_3)/\lambda$, unter λ deren ursprüngliche Wellenlänge verstanden, so hat man nach (14)

$$\rho = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\lambda} = \frac{k'\,e^2\,\tau^2}{4\,\pi^2\,m\,k^2}\,R^2, \tag{22}$$

also für die der Feldstärke Eins entsprechende Grösse ρ_1

$$\rho_1 = \frac{k'\,e^2\,\tau^2}{4\,\pi^2\,m\,k^2}. \tag{23}$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der gefundenen Formel (21) so ergiebt sich

$$D_1 = -(D_0 - 1)\rho_1, \tag{24}$$

was für das vorausgesetzte einfache Medium einen merkwürdigen Satz ausspricht.

Dem Ausdruck (20) für D_0 kann man unter Heranziehung des Werthes $\delta = \varkappa M$ für die Dichte der Mediums (unter M wieder die Masse des ein Electron festhaltenden Moleküles verstanden) und unter abermaliger Benutzung von (11) die Form geben

$$D_0 = 1 + \frac{e^2\,\tau^2\,\delta}{\pi\,m\,M} = 1 + \left(\frac{e}{m}\right)^2 \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{\tau^2\delta}{\pi}. \tag{25}$$

Für Media mit mehreren Arten von Electronen und demgemäss mehr

Spectrallinien sind die entsprechenden Formen minder einfach, aber gleichfalls leicht aufzustellen.

3) Wir wenden uns nunmehr zu einer Abschätzung der Grössenordnung des electrischen Analogons zum ZEEMAN-Effect. Hier bietet sich als nächstliegendes Hülfsmittel die Benutzung der Formel (24), die, wenngleich Medien mit einer Electronenart nicht existiren, doch zu einer Frage der blossen Grössenordnung herangezogen werden darf.

Aber so einfach der aus ihr folgende Werth der relativen Zerlegung

$$\rho\,(=)\,\frac{D_1}{D_0-1}\,R^2, \tag{26}$$

wobei (=) die Gleichheit der Grössenordnung anzeigt, auch ist, so giebt er nun wenig Aufklärung, da die Grösse $D_1 = dD/dR^2$ überhaupt und ganz speciell für die hier in Frage kommenden Körper so gut wie unbekannt ist.

Wir müssen demgemäss zur Beantwortung der gestellten Frage auf das einzige gut beobachtete electrooptische Phänomen, nämlich auf die *electrische Doppelbrechung* zurückgreifen.

Aus den gelegentlich der Entwickelung der allgemeinen Theorie von mir mitgetheilten Formeln folgen für die complexen Brechungsindices ν_h der beiden Wellen, die sich in dem electrisirten Medium *normal* zu den Kraftlinien des Feldes fortpflanzen, die Ausdrücke

$$\nu_1{}^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\Theta_h + R^2 \vartheta^2 e'_h}, \quad \nu_2{}^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\Theta_h + R^2 \vartheta^2 e_h}. \tag{27}$$

Hierin ist ϑ für $\tau/2\pi$ gesetzt, Θ_h bedeutet $\vartheta^2 + i a_h \vartheta - b_h$ und ε_h, a_h, b_h sind Constanten des Körpers, die eine bestimmte Absorptionslinie (h) charakterisiren; e_h, e_h' messen speciell den ihr zukommenden electrooptischen Effect. e_h liefert die erwähnte specielle Theorie gleich $3\,e_h'$. ν_1 bezieht sich auf die nach den Kraftlinien, ν_2 auf die normal dazu polarisirten Schwingungen. *Ausserhalb* des electrischen Feldes liegt (kleines a_h vorausgesetzt) die Absorptionslinie (h) sehr nahe an der durch $\vartheta^2 = b_h$ gegebenen Stelle des Spectrums; *innerhalb* des Feldes dagegen für die beiden Wellen an den Stellen $\vartheta^2(1 + R^2 e'_h) = b_h$ und $\vartheta^2(1 + R^2 e_h) = b_h$ d. h. an den Stellen, wo

$$\left(\frac{2\pi}{\tau_1}\right)^2 = \frac{1}{b_h}(1 + R^2 e'_h), \quad \left(\frac{2\pi}{\tau_3}\right)^2 = \frac{1}{b_h}(1 + R^2 e_h) \tag{28}$$

Vergleicht man diese Formeln mit (12) und zieht die Relation $e_h = 3e_h'$ heran, so erkennt man, dass e_h' in der *früheren* Theorie dem Ausdruck $k'e^2/k^3$ in der *neuen* molekularen Theorie entspricht.

Die Beobachtungen über electrische Doppelbrechung sind an merklich *durchsichtigen* Körpern, d. h für Farben weitab von Absorptionsstreifen vorgenommen, was sich dadurch ausdrückt, dass das in a_h multiplicirte Glied in dem Ausdruck für Θ_h vernachlässigt werden kann. Hierdurch werden ν_1 und ν_2 zu den *reellen* Brechungsindices n_1 und n_2, für welche nunmehr gilt:

$$n_1^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - b_h + R^2 \vartheta^2 e'_h}, \quad n_2^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - b_h + R^2 \vartheta^2 e_h} \cdot \quad (29)$$

Die Kleinheit des in R^2 multiplicirten Gliedes erlaubt die Entwicklung der Brüche, so dass resultiert:

$$n_1^2 = n_0^2 - \vartheta^4 R^2 \sum \frac{\varepsilon_h e'_h}{(\vartheta^2 - b_h)^2}, \quad n_2^2 = n_0^2 - \vartheta^4 R^2 \sum \frac{\varepsilon_h e_h}{(\vartheta^2 - b_h)^2}, \quad (30)$$

wobei

$$n_0^2 = 1 + \vartheta^2 \sum \frac{\varepsilon_h}{\vartheta^2 - b_h}$$

den Werth des quadrirten Brechungsindex n_0 ausserhalb des Feldes darstellt. Berücksicktigt man wieder die Relation $e_h = 3\,e_h'$, so wird

$$n_1^2 - n_2^2 = 2\,\vartheta^4 R^2 \sum \frac{\varepsilon_h e'_h}{(\vartheta_h^2 - b_h)^2}. \quad (31)$$

Um die Grössenordnung von e_h' zu beurtheilen, wollen wir annehmen, dass der untersuchte Körper nur *einen* Absorptionsstreifen besitze. In diesem Falle ist:

$$n_0^2 = 1 + \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - b_h}, \text{ und } D = 1 + \varepsilon_h \quad (32)$$

die gewöhnliche statische Dielectricitätsconstante. Hier kann man dann schreiben:

$$n_1^2 - n_2^2 = \frac{2\,\vartheta^4 R^2 \varepsilon_h e'_h}{(\vartheta^2 - b_h)^2} = \frac{2\,e'_h R^2 (n_0^2 - 1)^2}{D^2 - 1}. \quad (33)$$

Messungen über electrische Doppelbrechung hat Herr QUINCKE [1]) angestellt und die von ihm bestimmte Constante B entspricht, wie mir scheint, dem Ausdruck $100\,(n_1 - n_2)/R^2 = 100\,(n_1{}^2 - n_2{}^2)/2\,n\,R^2$, unter n einen mittleren Werth des Brechungsindex, etwa n_0 verstanden; d. h. es würde sein

$$B = \frac{100\,e'_h\,(n_0{}^2 - 1)^2}{n_0(D-1)} \tag{34}$$

und man dürfte schreiben, indem man $(n_0{}^2 - 1)$ und $n_0\,(D-1)$ als von gleicher Grössenordnung ansieht,

$$B\,(=)\,100\,e'_h\,(n_0{}^2 - 1), \tag{35}$$

wo $(=)$ wieder die Gleichheit der *Grössenordnung* andeutet. Bei Rücksicht auf die Bedeutung von e_h' folgt dann auch

$$B\,(=)\,100\,k'\,e^2\,(n_0{}^2 - 1)/k^3 \tag{36}$$

Erweitert man den rechts stehenden Ausdruck mit m und benutzt wieder die Beziehung (11), welche $k/m = (2\pi/\tau)^2$ ergiebt, so erhält man

$$\frac{B}{100\,(n_0{}^2 - 1)}\,(=)\,\frac{k'\,e^2\,\tau^2}{4\,\pi^2\,m\,k^2} \tag{37}$$

Die Combination dieses Resultates mit (22) giebt schiesslich sehr einfach

$$\rho = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\lambda}\,(=)\,\frac{BR^2}{100\,(n_0{}^2 - 1)},\quad \rho_1\,(=)\,\frac{B}{100\,(n_0{}^2 - 1)} \tag{38}$$

Herr QUINCKE findet bei Voraussetzung absoluter electrostatischer Einheiten für Schwefelkohlenstoff B rund $4\lambda\,.\,10^{-5}$; bei Benutzung dieser Zahl würde somit

$$\rho\,(=)\,\frac{4\,\lambda\,R^2\,.\,10^{-7}}{n_0{}^2 - 1} \tag{39}$$

oder bei Einführung von Volt's als Einheit, was durch die Vertauschung von R mit P ausgedrückt sein mag, auch

$$\rho\,(=)\,\frac{4\,\lambda\,P^2}{9(n_0{}^2 - 1)}\cdot 10^{-11}. \tag{40}$$

[1]) G. QUINCKE, Wied. Ann. Bd. 19, p. 740, 1883.

Unter Voraussetzung des bei Gasen ungefähr zutreffenden Werthes $\lambda/(n_0^2-1) = 10^{-1}$ und einer Feldstärke von 300 Volt würde hiernach

$$\rho\,(=)\,4.10^{-8} \tag{41}$$

werden. Um die Grösse dieses Werthes besser zu übersehen, führen wir noch den Abstand Δ der *Na*-Linien D_1 und D_2 als von der Grössenordnung $\lambda.10^{-3}$ ein und erhalten dann

$$\frac{\lambda_1-\lambda_3}{\Delta}\,(=)\,4.10^{-5}. \tag{42}$$

Das Resultat der vorstehenden Ueberlegungen geht also dahin, dass selbst unter der Annahme der grössten bekannten elektrischen Doppelbrechung und des in einem Dampf keineswegs leicht herstellbaren Potentialgefälles von 300 Volt pro Centimeter die Emissions- oder Absorptionslinien eines leuchtenden Dampfes in der Richtung normal zu den Kraftlinien des Feldes nur etwa um den 20000 ten Theil des Abstandes der beiden *D*-Linien verbreitert werden würden. Hierdurch ist die Ergebnisslosigkeit der bisherigen Versuche zur Auffindung eines electrischen Analogons zum ZEEMAN-Effect vollständig erklärt.

Göttingen, August 1900.

RELATIONS NOUVELLES ENTRE LA RÉFLEXION ET LA RÉFRACTION VITREUSES DE LA LUMIÈRE

PAR

G. SAGNAC.

On sait comment la théorie dynamique de la réflexion de la lumière établie par FRESNEL a été mise plus tard sous une forme différente par MAC CULLAGH et par NEUMANN. On sait aussi comment ces deux types de théories dynamiques ont été interprétés par la théorie électromagnétique de MAXWELL que le Prof. H. A. LORENTZ a approfondie, il y a aujourd'hui vingt-cinq ans, dans sa Thèse de Doctorat, aussi bien dans le cas de la réflexion métallique que dans celui de la réflexion vitreuse et de la manière la plus générale. [1]) Dans ces théories, on considère en définitive les milieux matériels comme *continus*.

Je me suis proposé d'introduire directement, dans la question de la réflexion vitreuse, la notion de *discontinuité de la matière*, comme je l'ai déjà fait pour la question de la propagation de la lumière dans les milieux en mouvement. [2]) Sans prétendre traiter ici le problème dans toute sa généralité, je chercherai à expliquer, aussi directement que

---

[1]) H. A. LORENTZ. *Sur la théorie de la réflexion et de la réfraction de la lumière. Thèse de Doctorat. Arnheim.* VAN DER SANDE, (1875). — *Zeitschrift für Mathematik und Physik v. Schlömilch* (1877). — *Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie*, t. I, p. 92 (1877).

[2]) G. SAGNAC. *Journal de Physique*, *Avril* 1900. — Depuis que j'ai publié ce travail dont l'origine remonte à l'année 1890, je me suis aperçu qu'il y a des points communs à mes hypothèses et à celles qui ont servi de base à la théorie du Prof. H. A. LORENTZ exposée dans les mémoires suivants: *La théorie électromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants. Leiden.* E. J. BRILL et: *Archives Néerlandaises*, t. XXV, p. 363 (1892). — *Versuch einer Theorie der electrischen*

possible, quelques unes des relations connues de la réflexion et de la réfraction vitreuses, et, en même temps, j'établirai de nouvelles relations, que l'observation m'a permis de contrôler.

I. Hypothèses et conséquences générales.

1. — *Hypothèses fondamentales.* Je considère les vibrations lumineuses à l'intérieur d'un corps comme s'y propageant par l'intermédiaire d'un *milieu identique à l'éther du vide.* Je ne suppose pas que la présence des particules matérielles altère les propriétés optiques de l'éther du vide qui les baigne. Mais je fais intervenir directement la *discontinuité de la matière* sous la forme suivante :

Chaque particule ou atome du corps renvoie *en tous sens* une certaine proportion des vibrations qui l'abordent. Je *compare* cette *réflexion-diffraction* des vibrations lumineuses par une particule matérielle à la *réflexion-diffraction* de vibrations électriques de Hertz par un petit *conducteur* plongé dans le vide, de dimensions très petites vis à vis des longueurs d'ondes des vibrations électriques incidentes. Mais je crois intéressant de ne préciser le mécanisme de l'action des particules qu'au moment où il sera nécessaire d'après la nature du problème étudié, de manière à ne faire dépendre la solution de chaque question que du nombre minimum d'hypothèses.

2. *Réflexion régulière.* Quel que soit le mécanisme de la réflexion en tous sens par une particule nous pouvons prévoir immédiatement les résultats suivants :

Une suite indéfinie d'ondes planes, se propageant dans le vide, abordent sous l'incidence i la surface plane P d'un corps transparent. Quel est l'effet produit par les particules du corps dans le vide ambiant

---

und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern ; Leiden. E. J. Brill (1895).

Ma théorie optique élémentaire et la théorie à la fois électrique et optique du Prof. H. A. Lorentz, présentent des formes extrêmement différentes l'une de l'autre. Aussi ai-je été très frappé du fait suivant que le lecteur constatera très aisément. La loi trés simple de *l'effet de mouvement* qui constitue la partie essentielle de ma théorie élémentaire est, en définitive, équivalente au principe qui fait le succès du changement de variable introduit par le Prof. H. A Lorentz au § 4, p. 429 de son mémoire : *Simplified theory of electrical and optical Phenomena in moving Systems ; Akademie v. Wetenschappen te Amsterdam, 25 Avril* 1899.

à une distance de P grande par rapport aux longueurs d'onde de la lumière incidente?

Nous pouvons imaginer les particules distribuées par couches planes successives parallèles à la surface plane P du corps. Sur chacun de ces plans successifs, on peut considérer le régime vibratoire comme uniforme dans toute l'étendue du plan. En vertu du principe de Huygens—Fresnel, on peut prévoir que chaque plan de particules réfléchit les vibrations uniquement dans la direction de réflexion régulière et que, par suite, il en est de même pour l'ensemble du milieu limité à P. Ce résultat n'est *qu'approché*. Chaque particule réfléchit et diffracte *en tous sens* les vibrations lumineuses qui l'abordent. Mais, comme il y a un nombre considérable de particules du corps dans un petit cube ayant pour côté une longueur d'onde λ, les vibrations envoyées par les diverses particules se combinent presque de la même manière que les vibrations envoyées par des éléments infiniment voisins; deux particules voisines envoient en un même point des vibrations élémentaires différant l'une de l'autre par un retard qui ne dépasse pas l'ordre de grandeur de la distance d comprise entre les deux particules, c'est-à-dire une très petite fraction de longueur d'onde, $\frac{1}{10\,000}$ par exemple. C'est grâce à cette circonstance que les vibrations élémentaires, envoyées en tous sens par les particules, se détruisent en dehors de la direction de réflexion régulière presque aussi exactement que si la structure du corps solide était continue. Pour la même raison, il est permis de remplacer une somme de vibrations élémentaires, issues des particules d'un certain lieu de l'espace, par une intégrale étendue aux limites de cet espace; nous supposerons que, sur chaque plan de particules, il y a $N^2 = \frac{1}{d^2}$ particules dans chaque unité de surface du plan; l'élément de surface dS du plan émettra par ses particules une vibration d'amplitude proportionnelle à $N^2 dS$; de même l'élément de volume dV émettra par ses particules une vibration d'amplitude proportionnelle à $N^3 dV$.

3. *Lien général entre la réflexion et la réfraction.* Voici maintenant où apparaît le lien entre la réflexion et la réfraction: L'état vibratoire d'une particule du corps est défini par la vibration de l'éther ambiant, par la vibration dite réfractée. Pour connaître les vibrations élémentaires que les diverses particules envoient à travers la surface P, pour

définir par leur résultante, calculée d'après la règle de FRESNEL, la vibration réfléchie à grande distance de P, il est donc nécessaire de savoir comment varie la vibration réfractée en un point de l'éther intérieur au corps quand la distance de ce point au-dessous de P varie. Or la vibration réfractée qui anime un point M de l'éther intérieur au corps peut être regardée comme résultant de l'interférence des diverses vibrations élémentaires qu'y envoient les diverses particules en même temps que des vibrations incidentes transmises par les couches de particules comprises entre M et la surface P. Nous pouvons considérer chaque plan de particules comme séparant les vibrations qui l'abordent en vibrations transmises et en vibrations réfléchies vers la surface P. Les vibrations qui ont subi un nombre *impair* de réflexions élémentaires reviennent à la surface d'entrée P. La résultante de ces vibrations en un point de l'éther au-dessus de P définit la vibration réfléchie en ce point par le corps. De même, les vibrations directement transmises sans retour ou réfléchies un nombre pair de fois sur les particules définissent par leur résultante en un point de l'éther intérieur au corps la vibration réfractée en ce point.

Ici se présente une question nouvelle: Un plan S de particules supposé isolé dans l'éther du vide réfléchit à grande distance une vibration qui se propage avec une amplitude constante et une vitesse définie; si nous exprimons ce fait en considérant la vibration réfléchie par le plan de particules comme la résultante des vibrations envoyées dans des directions sensiblement parallèles par les diverses particules du plan, nous pouvons en déduire que certainement [1]) chaque particule rayonne à

---

[1]) Le parallélisme des vibrations envoyées en O' par les diverses particules M du plan S (fig. 1) est réalisé en particulier si la distance r du point O' au plan S est très grande par rapport à la largeur de la zone de S voisine de O' sur laquelle les vibrations incidentes peuvent être regardées comme provenant d'un même point de la source qui produit l'onde incidente. Supposons pour simplifier, cette onde incidente plane parallèle à S. La vibration $s\,(r,\,t)$ en O' est la somme des vibrations telles que la vibration $p\,(x, t)$ envoyée par la particule M à la distance MO' égale à x. L'élément dS de surface du plan S renferme $N^2\,dS$ particules et envoie en O' la vibration $N^2\,p\,(x,\,t)\,dS$. Nous avons:

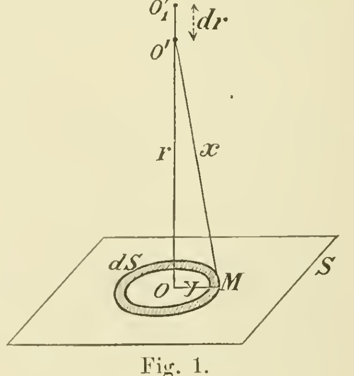


Fig. 1.

grande distance une vibration d'amplitude inversement proportionnelle à cette distance r, ce que nous appellerons une vibration en $\frac{1}{r}$. Ce type

---

$$s(r,t) = \iint N^2 p(x,t)\, dS = 2\pi N^2 \int p(x,t)\, x\, dx \qquad (1)$$

Nous pouvons, en effet, remplacer dS par l'aire de la couronne $2\pi y dy$, en appelant y la longueur OM, ou encore par $2\pi x dx$ puisque $y^2 = x^2 - r^2$ et que r est une constante.

La condition pour que la vibration $s(r,t)$ réfléchie en O' se propage uniformément le long de OO' est que, en appelant a la vitesse de propagation, la vibration en O'_1 à la distance dr au-delà de O' soit, à l'instant t, la même que la vibration en O' à l'époque antérieure $t - \frac{dr}{a}$.

On a donc

$$s(r + dr, t) = s\left(r, t - \frac{dr}{a}\right) \text{ ou } \frac{\partial s}{\partial r} = -\frac{1}{a}\frac{\partial s}{\partial t} \qquad (2)$$

Or l'expression (1) de $s(r,t)$, définie par une intégrale dont la limite inférieure est r, donne :

$$\frac{\partial s}{\partial r} = -2\pi N^2 p(r,t)\, r.$$

La condition (2) s'écrit donc :

$$2\pi N^2 p(r,t)\, r = \frac{1}{a}\frac{\partial s}{\partial t}.$$

La vibration $p(r,t)$ émise par une particule réfléchissante à une distance r de cette particule est donc de la forme :

$$p(r,t) = \frac{1}{2\pi N^2 a}\frac{1}{r}\frac{\partial s}{\partial t}.$$

Elle varie bien en raison inverse de la distance.

D'ailleurs d'après la condition (2), r et t n'interviennent dans $s(r,t)$ que par la combinaison $\left(t - \frac{r}{a}\right)$.

Dans le cas d'un système de vibrations périodiques simples, $s(r,t)$ est de la forme $c \sin 2\pi\left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right)$ en appelant θ la période et λ la longueur d'onde c'est-à-dire le produit $a\theta$. Alors :

$$p(r,t) = \frac{c}{N^2 \lambda}\frac{1}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r - \frac{\lambda}{4}}{\lambda}\right).$$

Nous ignorons *a priori* comment λ entre dans la valeur de c. Mais nous voyons

de vibration est nécessairement celui qui définit la vibration rayonnée à une grande distance par une particule et il n'est pas besoin pour l'affirmer de préciser en aucune manière la nature des reflexions sur les particules. Mais la démonstration de ce résultat n'est plus possible *a priori* quand la distance est quelconque; nous ne savons pas alors si le type de vibration en $\frac{1}{r}$ subsiste seul, ni si un plan de particules réfléchit une vibration de propagation uniforme, à une distance par exemple inférieure à une longueur d'onde.

La question étant ainsi posée, j'ai trouvé que pour expliquer les faits connus, il est nécessaire d'admettre que la vibration $s(r, t)$, réfléchie en O' (fig. 1) par les diverses particules M d'une couche plane S, subit une *propagation anomale* au voisinage du plan S: La phase et l'amplitude de la vibration réfléchie en O' ne peuvent être indépendantes de la distance r de O' au plan S. — Cette propagation anomale ne se présente pas pour la vibration ni pour la condensation sonores réfléchies par un plan que recouvrent uniformément des sphères pulsantes. [1]) Mais nous allons la trouver satisfaite pour la force électrique réfléchie par un plan de petits oscillateurs hertziens.

II. Réflexion à petite distance et mécanisme de la réfraction.

4. *Propagation anomale des vibrations réfléchies par les particules.* Il convient maintenant d'introduire la comparaison d'une particule

---

que la vibration élémentaire $p(r, t)$ que la particule située en O envoie en O' est en avance de $\frac{\lambda}{4}$ sur la vibration résultante en O'. Cela tient à ce que les divers retards $(x - r)$ des diverses vibrations issues des diverses particules M fournissent, pour la résultante en O' calculée par (1), le retard $\frac{\lambda}{4}$.

[1]) Gouy. Ann. de Ch. et de Phys. (6), t. XXIV, pag. 27—30. Du principe de Huygens. — La théorème que nous énonçons n'est d'ailleurs soumis à aucune des difficultés du principe de Huygens parce qu'il ne s'agit pas de l'émission par des *éléments d'onde*, mais par des *particules;* le principe de la superposition des petits ébranlements émis par les particules est seul nécaissaire comme pour le théorème démontré ici (pag. 4, note 1); l'émission par un plan de particules a lieu indifférement au-dessus et au-dessous du plan; d'un côté elle fournit l'ébranlement réfléchi; de l'autre, elle s'ajoute à l'ébranlement incident pour définir l'ébranlement transmis.

réfléchissante avec un petit conducteur, placé dans un champ électrique oscillant pendulairement, dont nous supposerons les dimensions négligeables vis à vis de la distance d des particules voisines. Une particule se comporte alors comme un petit oscillateur hertzien, c'est à dire comme l'ensemble de deux masses électriques $(+ m)$ et $(- m)$ de distance mutuelle ρ négligeable par rapport à d aussi bien que par rapport à une longueur d'onde λ, et telles que le moment $(m \rho)$ du double point électrique oscille sous l'influence de la force électrique ambiante. HERTZ [1]) a démontré que la vibration électrique émise par un tel système à une distance r est la résultante de trois vibrations pendulaires de types différents, la première en $\frac{1}{r^3}$, la deuxième en $\frac{1}{r^2}$, la troisième en $\frac{1}{r}$. En particulier il suit des formules de HERTZ que la composante de la vibration en $\frac{1}{r^3}$ perpendiculairement à une direction d'émission, qui fait l'angle α avec l'équateur de l'oscillation électrique, a pour expression: $p_3 = \frac{\mu \cos \alpha}{r^3} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right)$; μ désigne le moment maximum de l'oscillateur [2]). La composante longitudinale à la direction d'émission est pour la vibration en $\frac{1}{r^3}$: $p'_3 = \frac{2 \mu \sin \alpha}{r^3} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right)$. La vibration en $\frac{1}{r}$ est purement transversale et de la forme:

$$p_1 = -\frac{\mu \cos \alpha}{r} \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} \sin 2\pi \left(\frac{t}{\theta} - \frac{r}{\lambda}\right)$$

c'est-à-dire que: $-\frac{p_1}{p_3} = \left(\frac{2 \pi r}{\lambda}\right)^2$.

---

[1]) HERTZ. cf en particulier: *Les forces des oscillations électriques déterminées d'après la théorie de Maxwell* (*Arch. des Sc. phys. et nat. de Genève*, t. XXI, p. 519, et *Ann. d. Physik.* (2), t. XXXVI, p. 1, 1889).

[2]) Dans un corps *transparent*, la période θ des vibrations incidentes étant suffisamment éloignée des périodes d'oscillation propres des particules, nous pouvons supposer que μ varie peu avec la période θ des vibrations incidentes; en même temps nous pouvons négliger le changement de phase spécial que la résonance introduit entre la vibration incidente et la vibration d'une particule.

La vibration en $\frac{1}{r}$, dont nous avons déjà vu la nécessité *a priori*, (§ 3, pag. 4, note 1) subsiste seule qand la distance r est suffisamment grande par rapport à $\frac{\lambda}{2\pi}$. Elle fournit alors pour l'émission d'un plan de particules une vibration s_1 de propagation uniforme. Mais aux distances de l'ordre de $\frac{\lambda}{2\pi}$ ou inférieures, l'amplitude de la vibration en $\frac{1}{r^3}$ devient comparable à celle de la vibration en $\frac{1}{r}$ et augmente rapidement en importance à mesure que la distance diminue; elle devient, par exemple, quelques millions de fois aussi grande, quand la distance r est comparable à la distance d de deux particules voisines, en admettant que $\frac{\lambda}{d}$ est de quelques milliers dans le corps solide étudié. Les formules de Hertz, supposées ici applicables même à une distance aussi faible que d, permettent de calculer l'amplitude de la vibration réfléchie par un plan de particules à une distance de l'ordre de d; ce calcul tient compte de l'influence de l'obliquité α de l'émission variable d'une particule à l'autre. On trouve ainsi une amplitude γ plus grande, dans un rapport de l'ordre de $\frac{\lambda}{2\pi d}$, que l'amplitude c réfléchie à grande distance ou à une distance de l'ordre de λ.

5. *Couches optiques de réflexion et de réfraction vitreuses*. Ainsi l'amplitude vibratoire produite par la réflexion sur un plan de particules devient quelques milliers de fois plus petite, quand la distance à laquelle elle est produite à partir du plan passe de l'ordre de d à l'ordre de λ. Considérons maintenant la réflexion par la série de plans de particules qui forment un corps transparent. Nous pouvons calculer la vibration réfléchie par le corps vitreux soit à une grande distance de sa surface (vibration réfléchie de Fresnel), soit à une distance de l'ordre de d (vibration réfléchie à la surface), ou enfin la vibration transmise dans l'éther intérieur (vibration réfractée). Il faut tenir compte des réflexions et des transmissions successives par les plans successifs de particules. La valeur du moment électrique $m\rho$ pris par une particule dans un champ électrique donné est inconnue *a priori*; mais, sans qu'il soit nécessaire de faire la théorie complète, la valeur de l'indice n d'un corps trans-

parent tel que l'eau, le verre, exige que l'amplitude c de la vibration émise à grande distance par un plan de particules soit de l'ordre de $\frac{d}{\lambda}$, l'amplitude de la vibration électrique incidente étant prise pour unité; à cette condition, l'amplitude γ, émise par le même plan de particules à une distance comparable à d, est une notable fraction de l'unité. D'autre part des deux côtés du plan de particules, dans le voisinage immédiat du plan, la vibration d'amplitude γ est de sens opposé à celui de la vibration incidente. Par suite, la transmission à travers chaque plan de particules à une distance de ce plan comparable à d ajoute une vibration de signe opposé à celui de la vibration primitive et d'amplitude égale à une fraction notable de l'amplitude primitive. Alors l'amplitude émise d'abord librement par un plan de particules, à une distance de quelques d, est considérablement réduite, si l'émission a lieu ensuite à la même distance à travers quelques plans de particules. Si nous ajoutons que l'amplitude émise par chaque plan diminue rapidement, comme nous l'avons dit, quand la distance augmente, nous voyons que les premières couches de particules ont une importance relativement considérable dans le phénomène de la réflexion à la surface et dans celui de la transmission intérieure. Au contraire, les vibrations réfléchies à grande distance à travers la surface P du corps transparent ont une amplitude encore notable à une profondeur comparable à λ au-dessous de la surface P.

Pour savoir maintenant à partir de quelle épaisseur du milieu transparent sera atteint le régime définitif pour les vibrations réfléchies ou transmise, il convient de remarquer, avant tout développement de formules, que le retard des vibrations transmises et réfléchies à travers quelques plans de particules est de l'ordre de l'épaisseur de ce système. Alors les vibrations, envoyées en un même point de l'éther extérieur ou intérieur au corps par chacun des plans successifs, présentent des retards relatifs qui varient d'un plan à l'autre de quantités comparables à d. Il en résulte immédiatement que les vibrations réfléchies ou transmises par le corps transparent proviennent *d'épaisseurs efficaces* [1]) du corps qui ne peuvent dépasser une valeur comparable à $\frac{\lambda}{4}$; cette épaisseur li-

[1]) Les variations des épaisseurs efficaces avec l'incidence n'en changent pas l'ordre de grandeur tant que l'incidence n'est pas extrêmement rasante.

mite $\frac{\lambda}{4}$ joue ici le rôle de la largeur de la *Zone efficace* d'une onde dans la théorie de la propagation rectiligne de Fresnel. Pour le phénomène de la réflexion à grande distance, les amplitudes émises par chaque plan varient lentement avec la profondeur du plan au-dessous de la surface P du corps, et l'épaisseur efficace e conserve l'ordre de grandeur de $\frac{\lambda}{4}$. Au contraire, pour la réflexion à la surface et pour la transmission à l'intérieur du milieu, il est permis de négliger, en première approximation, l'influence des plans de particules compris entre la profondeur e et une profondeur ε faible vis-à-vis de e. Ainsi la vibration transmise dans l'éther intérieur n'atteint son régime définitif qu'au-dessous de la profondeur e; mais déjà à la profondeur ε ce régime est très approximativement atteint. L'influence des vibrations en $\frac{1}{r}$ de la formule de Hertz se trouve être négligeable [1]) dans l'épaisseur ε et s'ajoute presque tout entière entre ε et e; la faible part pour laquelle elle intervient est variable avec la longueur d'onde et intéresse la *dispersion* du corps transparent.

Ainsi, approximativement à partie de la profondeur ε et définitivement à partir de la profondeur e, la vibration transmise dans l'éther intérieur, la vibration réfractée, présente une vitesse de propagation définie *relativement à la phase* et par suite, d'après l'application du principe d'Huygens—Fresnel, un indice de réfraction défini. La propagation rectiligne sans dissémination par l'ensemble des particules du milieu résulte des considérations déjà exposées au § 2.

La valeur de l'épaisseur efficace ε, relative à la valeur principale de l'indice n de réfraction, est définie, nous avons vu, par les valeurs de d et de l'amplitude γ émise par un plan de particules à une distance com-

[1]) Cela tient à ce que l'influence de l'obliquité de l'émission par rapport à l'axe du moment électrique d'une particule, d'après les formules de Hertz (cf. § 4, pag. 7), pour les vibrations en $\frac{1}{r}$, est telle que la résultante des vibrations en $\frac{1}{r}$ réfléchies par un plan de particules à une distance de quelques d est quelques $\frac{\lambda}{d}$ fois ou quelques dizaines de $\frac{\lambda}{d}$ fois plus petite que la vibration réfléchie à grande distance par le même plan.

parable à d. D'ailleurs γ dépend surtout des vibrations en $\frac{1}{r^3}$ des formules de HERTZ et celles-ci ont des amplitudes sensiblement indépendantes de la longueur d'onde λ. La valeur de ε est plus lentement variable que λ, tandis que la valeur de l'épaisseur e de la couche efficace dans la réflexion à grande distance est sensiblement proportionnelle à λ. Le rapport $\frac{\varepsilon}{e}$ est ainsi d'autant plus faible que la longueur d'onde est plus grande. Les diverses conséquences qui seront obtenues en négligeant la valeur de $\frac{\varepsilon}{e}$ vis à vis de l'unité sont donc susceptibles d'une grande exactitude pour les plus grandes longueurs d'onde et seront d'autant moins précises que la lumière employée aura une longueur d'onde plus courte.

Comme e est comparable à $\frac{\lambda}{4}$, la valeur de ε sera généralement comparable à quelques d, ou quelques dizaines de d c'est-à-dire de l'ordre de $\frac{\lambda}{100}$ dans le spectre visible pour un corps solide ou liquide transparent. Effectivement l'indice n d'une lame mince se montre à $\frac{1}{20}$ près par exemple indépendant de l'épaisseur de la lame, même quand cette épaisseur descend à $\frac{1}{50}$ de longueur d'onde [1]).

III. Réflexion vitreuse de la lumière polarisée.

6. *Réflexion sur une surface large et continue.* Nous allons établir, d'après les résultats précédents, une relation entre les polarisations par réflexion ou réfraction vitreuses. Les particules comprises entre les profondeurs ε et e au-dessous de la surface P du corps transparent déter-

[1]) Cf.: les expériences de REINOLD ET RÜCKER sur les bulles de savon (1877 à 1893); les expériences sur les couches d'iodure d'argent de WERNICKE (*Pogg. Ann. Ergb.* t. VIII, p. 70, 1877 et *Monatsber. d. Akad. zu Berlin*, p. 673, 1875) et de DRUDE (*Wied. Ann.*, t. L, p. 606, 1893); enfin le fait indirect que les méthodes optiques de FIZEAU et de WIENER donnent les mêmes résultats pour la *mesure des petites épaisseurs* (G. VINCENT, *Thèse de Doctorat*, p. 87, § 77, *Paris Gauthier-Villars*, 1899).

minent sensiblement à elles seules la vibration réfléchie à une grande distance de cette surface. Aussi ne modifierons nous pas notablement les résultats, en supposant que, *pour le phénomène de la réflexion à grande distance,* tout se passe comme si la direction de la vibration réfractée, sensiblement acquise au-dessous de la profondeur ε, était déjà brusquement établie dans la couche ε elle-même. Cette vibration réfractée induit dans les particules une oscillation électrique de même sens, qui produit au voisinage immédiat de la particule, vers l'équateur de l'oscillation, une vibration de sens opposé; [1]) ce changement de signe se retrouve *à grande distance* pour la résultante des vibration réfléchies au voisinage de l'incidence normale. [2]) Enfin les formules de HERTZ (§ 4) montrent que la vibration en $\frac{1}{r}$ émise par chaque particule est toujours perpendiculaire à la direction d'émission et proportionnelle à la projection de la vibration de la particule sur le plan perpendiculaire à la direction d'émission. Cette loi, déjà établie par Sir G. STOKES [3]) dans sa *Théorie dynamique de la diffraction,* se retrouve encore dans les travaux de FRESNEL qui l'a nettement formulée au cours de la *Controverse avec Poisson* [4]); on

[1]) La fig. 2 montre, en effet, que, dans la région de l'équateur ME, la résultante F des actions électriques $f = \frac{m}{r^2}$ et $f_1 = \frac{m}{r_1^2}$ des deux masses du double point électrique est de sens opposé au sens du déplacement électrique de $(-m)$ à $(+m)$. Or la vibration en $\frac{1}{r^3}$ prépondérante au voisinage du double point électrique, est précisément définie par la force électrique F dont le calcul est d'ailleurs tout à fait classique.

Fig. 2.

[2]) D'après les formules de HERTZ rapportées au § 4 la vibration élementaire p_1 en $\frac{1}{r}$ est de sens opposée à celui de la vibration élèmentaire p_3 en $\frac{1}{r^3}$ mais cette opposition de signe disparaît pour la résultante des vibrations en $\frac{1}{r}$ à grande distance; on a vu, en effet, que la combinaison des vibrations en $\frac{1}{r}$ issues d'un plan S de particules introduit le retard $\frac{\lambda}{4}$, (§ 3, pag. 1, note 1); l'intégration en profondeur en introduit un autre, soit, en tout, un retard de $\frac{\lambda}{2}$ qui change de nouveau le signe.

[3]) G. STOKES. *Scientific papers*, t. I, p. 280. *Transactions of the Cambridge Phil. Soc.*, t. IX, p. 1 (1851).

[4]) *Oeuvres de Fresnel*, t. II, p. 222.

peut, d'ailleurs, la ramener à ce simple énoncé que la composante de la vibration longitudinalement à la direction d'émission ne se propage pas dans l'éther à grande distance De là il suit que : La vibration réfléchie à grande distance de la surface d'un corps transparent est la résultante des vibrations envoyées par des sources réparties dans une couche superficielle d'épaisseur e, d'une notable fraction de longueur d'onde, chacune de ces sources étant animée de vibrations, parallèles et proportionnelles à la vibration réfractée, mais de signe opposé, et qui interviennent seulement par leurs composantes perpendiculaires à la direction de réflexion.

Supposons la vibration incidente rectiligne. Soient a et b les amplitudes de la vibration réfléchie à grande distance et de la vibration réfractée, quand la vibration incidente est perpendiculaire au plan d'incidence. Soient a' et b' les amplitudes qui remplacent a et b quand la vibration incidente est dans le plan d'incidence. D'après ce qui précède, a' et a sont proportionnelles aux composantes transversales de b' et b, qui sont $b'\cos\alpha$ et b, en désignant par α l'angle que fait la direction de la vibration réfractée dans le plan d'incidence avec la direction de réflexion régulière. On a ainsi :

$$\frac{a'}{a} = \frac{b'}{b} \cos\alpha. \qquad (1)$$

Cette relation est conforme aux lois expérimentales et aux formules de FRESNEL. On a, en effet :

$$\alpha = i + r,$$

en appelant i et r les angles d'incidence et de réfraction, et :

$$\frac{a'}{a} = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}, \quad \frac{b'}{b} = \frac{1}{\cos(i-r)}.$$

On sait comment on démontre que $\frac{a'}{a}$ et $\frac{b'}{b}$ sont les tangentes trigonométriques des angles Φ et ω que fait le plan d'incidence avec la vibration réfléchie (à grande distance) et avec la vibration réfractée, quand la vibration incidente est à 45° du plan d'incidence, en sorte qu'on a les formules bien connues vérifiées par l'expérience :

$$\frac{tg\,\Phi}{tg\,\omega} = \cos(i+r), \qquad tg\,\Phi = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}. \qquad (2)$$

La première de ces deux formules fournit la relation entre les polarisations par réflexion et réfraction vitreuses. Elle découle immédiatement de la formule (1).

Les raisonnements qui nous l'ont fait retrouver nous en ont donné, en même temps, *l'explication directe*. En particulier, la *loi de* BREWSTER, c'est-à-dire le fait que $\Phi = 0$ pour l'incidence $\dot{I}$ définie par $tg\dot{I} = n$, tient à ce que, l'angle α étant alors droit, la composante de la vibration réfractée situeé dans le plan d'incidence est *longitudinale au rayon réfléchi* et ne peut se propager à grande distance dans cette direction. Si la vibration incidente est dans le plan d'incidence, il n'y a pas de lumière réfléchie sous l'incidence $\dot{I}$; mais, si l'incidence varie, une composante de la vibration réfractée apparaît sur la perpendiculaire au rayon réfléchi, et cette composante change de sens quand l'incidence passe par la valeur brewstérienne $\dot{I}$. La vibration réfléchie située dans le plan d'incidence éprouve le changement de signe par réflexion, quand l'incidence i est inférieure à $\dot{I}$; quand i est supérieur à $\dot{I}$, elle n'en éprouve plus; la vibration réfléchie perpendiculaire au plan d'incidence éprouve toujours un changement de signe par réflexion, parce que le rayon réfléchi est toujours dans le plan équatorial de l'oscillation des particules (Cf. § 6, pag. 388, note 1).

7. *Réflexion-diffraction vitreuse par une surface plane étroite ou discontinue.* Supposons maintenant la surface plane du corps vitreux suffisamment rétrécie, de manière que la lumière est maintenant *réfléchie-diffractée* dans des directions telles que $M\,D$ (fig. 3) différentes de la direction $M\,L'$ de réflexion régulière. L'amplitude de la vibration émise suivant $M\,D$, d'après la loi générale indiquée au début du § 6, est proportionnelle à la composante de la vibration réfractée sur le plan perpendiculaire à $M\,D$. — Nous nous bornerons ici au cas ou les directions de diffraction sont dans le plan d'incidence; c'est le seul cas à envisager, si la surface réfléchissante est limitée à une ou plusieurs bandes étroites à bords rectilignes perpendiculaires au plan d'incidence. Les relations établies précédemment se généralisent alors immédiatement. Soient a_D et a_D' les vibrations réfléchies-diffractées dans la direction $M\,D$ correspondant à une même vibration incidente d'abord perpendiculaire puis parallèle au plan d'incidence. La vibration-source en M, parallèle et proportionnelle à la vibration réfractée $M\rho$ (fig. 3), inter-

vient seulement par sa composante $M\delta$ perpendiculaire à MD. Celle-ci fait avec $M\rho$ l'angle $\alpha_D = j + r$, en appellant j l'angle du rayon diffracté MD avec la normale MN à la surface PP', compté positivement du même côté de la normale MN que le rayon réfléchi ML', et négativement de l'autre côté. Les relations (1) et (2) se trouvent remplacées par le suivantes où Φ_D désigne l'angle que fait avec le plan d'incidence la vibration réfléchie-diffractée dans la direction MD quand la vibration incidente est à 45° du plan d'incidence :

$$\frac{a_D'}{a_D} = \frac{b'}{b} \cos \alpha_D. \qquad (1')$$



$$\frac{tg\,\Phi_D}{tg\,\omega} = \cos(j + r); \quad tg\,\Phi_D = \frac{\cos(j + r)}{\cos(i - r)}. \qquad (2')$$

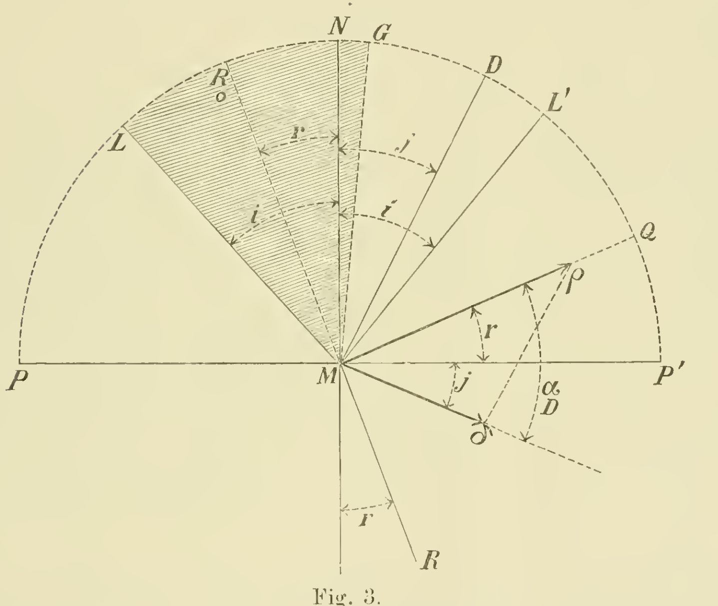


Fig. 3.

D'où l'on déduit encore, d'après la valeur (2) de $tg\,\Phi$, la relation

$$\frac{tg\,\Phi_D}{tg\,\Phi} = \frac{\cos(j + r)}{\cos(i + r)} \qquad (3)$$

qui définit au moyen de Φ la rotation $(\Phi_D - \Phi)$ du plan de polarisation

quand on passe de la direction ML' de réflexion régulière à la direction MD de réflexion-diffraction. [1])

De même que les lois de la polarisation par réflexion sur une surface large et continue comprennent la loi de Brewster, de même les lois plus générales de la polarisation par réflexion-diffraction, exprimées par les formules (1′), (2′) ou (3), comprennent la loi suivante qui est une *généralisation de la loi de* Brewster: Quand un faisceau lumineux vibrant dans le plan d'incidence tombe sur une surface transparente plane, étroite ou discontinue, la lumière réfléchie-diffractée à l'infini par cette surface s'éteint nécessairement dans la direction MQ (fig. 3) perpendiculaire au rayon réfracté MR. La relation brewstérienne $tg\, \dot{I} = n$ est remplacée par la loi plus générale $\sin \dot{I} = n \cos \dot{J}$, qui relie l'incidence $\dot{I}$ et l'angle $\dot{J}$ de réflexion-diffraction correspondant pour lequel il y a extinction nécessaire de la vibration située dans le plan d'incidence. Si l'on observe dans la direction fixe MQ et qu'on fasse varier l'incidence I, ou bien qu'on laisse $\dot{I}$ fixe et qu'on observe à droite ou à gauche de MQ, la vibration réfléchie-diffractée reparaît en même temps que la composante de la vibration réfractée $M\rho$ perpendiculairement à la direction d'observation, et nous voyons qu'elle change de signe en passant par l'extinction. Comme la vibration-source en M est de sens opposé à la vibration réfractée (cf. § 6 pag. 388, notes 1 et 2), la vibration située dans le plan d'incidence éprouve ou non un changement de signe par réflexion-diffraction, suivant que la direction d'observation MD est dans l'angle obtus QMP qui comprend la direction de la normale MN ou bien dans l'angle aigu QMP'. Nous voyons que $tg\, \Phi_D$ est supérieur à l'unité, c'est-à-dire que la réflexion-diffraction polarise dans le même sens que la réfraction dès que la direction MD de réflexion-diffraction pénètre dans la région GML (hachurée sur la fig. 3, faite pour $i < I$) telle que l'angle GMN soit égal à $(i - 2r)$. En particulier $tg\, \Phi_D$ est

[1]) Nous avons supposé dans toute cette théorie que, dans l'épaisseur e du milieu, la direction de la vibration-source en un point quelconque M a la même direction $M\delta$ que si la surface plane du milieu vitreux etait illimitée. Réellement la diffraction intérieure au milieu altère la direction $M\delta$ pour les points M voisins des bords de la surface libre du milieu; mais, dans une épaisseur e comparable à $\frac{\lambda}{4}$, l'importance de la perturbation que en résulte n'est appréciable que si la largeur de la surlace libre du milieu descend au-dessous de la longueur d'onde.

maximum, pour une valeur constante de i, si la direction de réflexion-diffraction vient en MR_0 sur le prolongement du rayon réfracté RM; la réflexion-diffraction suivant MR_0 imprime alors au plan de polarisation la même rotation que la réfraction elle-même. La réflexion-diffraction agit, au contraire, dans le même sens que la réflexion sur une surface large et continue quand la direction d'observation est dans l'angle GMP', qui comprend la direction d'extinction MQ de la vibration parallèle au plan d'incidence, ou bien dans l'angle LMP.

8. *Vérifications expérimentales.* [1]) Voici les expériences faites avec des réseaux sur verre à sillons rectilignes perpendiculaires au plan d'incidence, pour vérifier les lois (2') et (3) de la polarisation par réflexion-diffraction, la lumière incidente étant polarisée à 45°. On observe à l'infini en lumière parallèle et l'on note l'azimuth du nicol analyseur qui amène l'image à l'extinction. L'angle r de réfraction est calculé par la formule $sin\ r = \frac{sin\ i}{arc\ tg\ I}$, en appellant I l'incidence principale pour laquelle la vibration parallèle au plan d'incidence est éteinte dans l'image directement réfléchie sur la partie nue du verre du réseau. Mais, en employant ainsi un réseau sur verre, il faut avoir le plus grand soin d'éliminer 1° la réflexion sur la face postérieure de la lame de verre qui porte les sillons du réseau sur sa face antérieure et 2° la réflexion par les sillons du réseau. Sans ces précautions les rotations $(\Phi_D - \Phi)$ du plan de polarisation comptées à partir de la direction de réflexion régulière sont souvent très inférieures (de 5° ou 10°, par exemple) à la rotation calculée par les formules théoriques. Ces écarts disparaissent sensiblement. si l'on a soin d'adosser le réseau à une petite cuve remplie d'un mélange d'huiles qui ait l'indice du verre du réseau et dans lequel on a délayé du noir de fumée (mélange anti-halo de M. CORNU), et 2° de remplir les sillons du réseau au moyen d'un noir de fumée très fin, ce qui se fait par un tour de main facile à acquérir. Les expériences, qui demandent à être reprises, ont été faites en éclairant un réseau d'un centimètre carré de surface seulement, au $\frac{1}{100}$ de mm. ou au $\frac{1}{250}$ de

[1]) Ces expériences ont été faites en 1896 et 1897 au Laboratoire d'Enseignement de la Physique de l'Université de Paris. Les recherches théoriques datent de 1895.

mm., avec la lumière de l'arc électrique tamisée par des écrans colorés. Les directions de réflexion-diffraction faisaient jusqu'à 90° avec la direction de réflexion régulière, et les rotations $(\Phi_D - \Phi)$ qui s'élevaient par exemple dans le cas de l'incidence brewstérienne jusqu'à 48° s'accordaient avec les formules théoriques à $\frac{1}{2}$ degré près, limite de l'erreur possible d'observation. Jusqu'à présent, les lois de la réflexion-diffraction de la lumière paraissent exactes au même titre que les lois correspondantes de la réflexion régulière dont elles constituent la généralisation.

ÜBER EINEN DREHKOMPARATOR ZUR VERGLEICHUNG UND AUSDEHNUNGSBESTIMMUNG VON MASSSTÄBEN

VON

J. PERNET.

Bei genauen Vergleichungen von Strichmassen in horizontaler Lage haben sich bisher Transversalkomparatoren am besten bewährt, weil bei diesen die Beobachtungen an beiden Enden desselben Stabes nahezu gleichzeitig vorgenommen werden können, und ferner sehr rasch die Längsaxen der zu vergleichenden Stäbe, successive in die durch die optischen Axen der Mikrometermikroskope bestimmte Visirebene gebracht werden können.

Um dies zu ermöglichen, werden bei der ersten Form der Transversalkomparatoren z. B. bei dem Repsold'schen Komparator der Kaiserlichen Normalaichungskommission zu Berlin[1]), die Mikroskope auf einem Wagen montirt und dieser senkrecht zur Längsaxe der Stäbe hin und hergeschoben, während diese in ihrem Troge an derselben Stelle bleiben. Diese Anordnung schliesst die Möglichkeit nicht aus, dass bei der Verschiebung der Mikroskope von einem Stabe zum andern, durch Temperatureinflüsse, durch Druck oder Zug, oder durch einen noch so geringen Zwang in der Führung, äusserst kleine Aenderungen in der Entfernung der beiden Mikroskope eintreten. Diese können zwar durch zweckmässige Konstruction auf ein Minimum beschränkt, aber nicht wohl vollständig beseitigt und nur durch eine passende Variirung der Beobachtungen unschädlich gemacht werden. So ist z B. beim Repsold'schen Komparator die Transversalverschiebung des kräftig gebau-

---

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Kaiserlichen Normalaichungskommission I. Heft Berlin 1895, pag. 56.

ten, prismatischen Mikroskopträgers eine freie, um Deformationen des Wagens zu vermeiden, und ferner sind die etwas federnden Zugstangen möglichst in der Ebene der Rollen und Anschläge angebracht, um eine Verbiegung zu verhüten. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln erhellt aus den Untersuchungen der Herren PENSKY und Dr. STADTHAGEN [1]) über die Ergebnisse der Längenmessungen von der Lage der Stäbe, dass (wohl lediglich in Folge eines nicht vollkommenen Parallelismus der Axen der Laufrollen) Verbiegungen des Wagens eintraten, die systematische Messungsfehler von $\pm$ 0,45 μ zur Folge hatten, die durch Wiederholung der Messungen nach Vertauschung der Stäbe eliminirt wurden.

Bei der zweiten Form der Transversalkomparatoren sind die Mikroskope auf Pfeilern montirt, und es ist somit die Ebene der optischen Axen festgelegt. Die Stäbe dagegen werden vermittels eines auf Schienen rollenden Wagens transversal verschoben, und bei den Beobachtungen ihre Längsaxen successive in die Visirebene gebracht. Hiezu bedarf es bei der Vergleichung von Stäben bei gleicher Temperatur nur einer geringen Verschiebung, weil beide Stäbe nebeneinander in demselben Troge liegen. Bei den absoluten Ausdehnungsbestimmungen dagegen, befinden sich die Stäbe in getrennten Trögen, so dass der Wagen einen Weg von 0,5—1 Meter zurücklegen muss.

Gegen den Transport schwerer Massen in horizontaler Richtung sind Bedenken erhoben worden, und es muss im Principe zugegeben werden, dass durch Veränderungen in der Belastung auch Neigungsänderungen der die Mikroskope tragenden Pfeiler eintreten können, wenn diese nicht genügend fundirt und völlig von dem den Wagen tragenden Mittelpfeiler isolirt sind, oder nicht auf einem und demselben, hinreichend grossen Cementblock ruhen, wodurch relative Neigungsänderungen ausgeschlossen werden [2]).

Bei dem Komparator von BRUNNER [3]) im Bureau international des poids et mesures, welcher der zweiten Form der Transversalkompara-

---

[1]) Loc. cit. pag. 59 und 108.

[2]) So konnten z. B. auf der enormen Cementplatte, welche das Fundament des Gebäudes der I. Abtheilung der Physikalisch Technischen Reichsanstalt bildet, selbst bei Verschiebung grosser Lasten keinerlei relative Neigungsänderungen mittels äusserst empfindlichen Libellen wahrgenommen werden.

[3]) Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome IV. B. Comparaisons des mètres à la température ambiante.

toren entspricht, waren urprünglich die Mikroskoppfeiler und der Mittelpfeiler gemeinsam fundirt. Auf Grund der genannten Befürchtungen wurden die Fundamente getrennt. Die Folge davon war, dass sich der Mikroskoppfeiler *E* mehr und mehr gegen den Pfeiler *W* neigte, so dass eine Wiederherstellung der Verbindung zwischen den Fundamenten notwendig wurde, um mit Erfolg der Pfeilerbewegung Einhalt zu thun [1]. Einen Einfluss der Lage der Stäbe auf die mikrometrisch gemessene Länge derselben habe ich wohl zuerst 1879, und namentlich zu Anfang des Jahres 1880 mit Sicherheit beobachtet. Differenzen zeigten sich jedoch nur bei kräftigen, unvollkommenen, zu wenig eng begrenzten Strichen, oder bei etwas verschiedener Art der Beleuchtung. Da dieselben aber auch bei der Ausmessung von Hülfsintervallen mit den beiden Mikroskopen *E* und *W* auftraten, so sind sie lediglich einer Aenderung der Strichauffassung [2] zuzuschreiben, und nicht etwa auf die, nur wenige Centimeter betragende Massenverschiebung zurückzuführen.

Ob bei thermischen Ausdehnungsuntersuchungen in Folge der grossen Verschiebungen der Tröge, wirklich elastische Neigungen der Mikroskoppfeiler eintreten, ist meines Wissens nicht speciell untersucht worden; denn bei diesen Bestimmungen ist eine Vertauschung der Stäbe nicht ohne Störung durchführbar und daher auch nicht üblich. Die Frage liesse sich übrigens, durch Kollimationsbeobachtungen an den Mikroskopen bei den extremen Stellungen der Tröge leicht entscheiden.

Diese Fehlerquellen fallen vollständig weg bei einer, seinerzeit von Herrn Staatsrat Dr. H. v. Wild in Petersburg construirten, dritten Form des Transversalkomparators [3], bei welcher, behufs Vermeidung von Biegungsfehlern, die auf der Oberfläche getheilten Strichmasse, nach den Vorschlägen von Govi und F. E. Neumann [4], während den Vergleichungen auf die hohe Kante gestellt werden. In diesem Komparator mit Vertikalbewegung befinden sich die Stäbe übereinander in einer

---

[1]) Loc. cit. pag. 106.

[2]) Loc. cit. pag. 114, 154 und 163.

[3]) Mémoires de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg VII. Serie Tome XXIII N°. 8. Metrologische Studien von H. Wild 1877. St. Petersburg.

[4]) F. E. Neumann's Methode zur Vermeidung aller von Biegungen herrührenden Fehlern bei auf der Staboberfläche getheilten Strichmassen mitgetheilt von H. Wild. Bulletin der Petersburger Akademie, Band VIII. Poggendorff, Jubelband 1874, pag. 61.

Vertikalebene. Der Rahmen, auf dem sie aufliegen, kann durch 4 Hebel vermittels einer Kurbel und Zahnstange gehoben oder gesenkt werden, so dass der Schwerpunkt des Systems nur in einer Vertikalen sich bewegt. Die Ablesemikroskope sind horizontal auf einem besondern prismatischen Träger verschiebbar montirt, der gegen Temperaturschwankungen durch einen Trog geschützt ist.

Solange es sich nur um Vergleichungen in Luft handelt, bietet dieser Komparator, gegenüber den andern Systemen, somit entschiedene Vorteile. Sobald jedoch die Vergleichungen in einer Flüssigkeit stattfinden sollten, so würde dies die Einführung planparalleler Glasplatten in die alsdann anzuwendenden Tröge erheischen, und erst eine besondere Untersuchung würde zu entscheiden gestatten, ob die beim Visiren durch diese Platten zu erwartenden Fehler nicht grösser sind als diejenigen, die bei einer horizontalen Massenverschiebung eventuell durch elastische Neigung der Mikroskopträger eintreten können. Ueberdies würden Vergleichungen bei Temperaturen unter derjenigen der Umgebung, in Folge des dann eintretenden Beschlagens der Platten, besondere Schwierigkeiten bieten.

Infolge meiner Studien zu einem Universalkomparator, führte ein Besuch der Werkstätte von Prof. Dr. Amsler und Dr. Amsler Jun. in Schaffhausen im Frühjahr 1896 mich auf den Gedanken, die Vertauschung der Tröge unter den Mikroskopen durch Drehung um 180° um eine vertikale Axe, vermittels eines reibungslosen, drehbaren Cylinders zu bewerkstelligen, ähnlich denjenigen, die bei den Zerdrück und Zerreissmaschinen Verwendung finden. Ein von den genannten Herren bereitwilligst vorbereiteter Versuch zeigte, dass in der Tat, selbst bei mehreren Centnern Belastung, Drehungen und Hebungen äusserst sanft und leicht sich ausführen lassen. Fernere Ueberlegungen, in betreff der Konstruction eines „Drehkomparators," ergaben gegenüber den bisher gebräuchlichen Transversalkomparatoren sofort eine Reihe von Vorteilen, (namentlich auch in Bezug auf die Vertauschung der Stäbe) auf welche ich zuerst am 24 September 1896, in der letzten Sitzung der physikalischen Section der Naturforscher-Versammlung in Frankfurt a/M aufmerksam machte, und ebenso später in der Züricherischen naturforschenden Gesellschaft, in der Sitzung vom 1 November 1897 [1]). Die

[1]) Anmerkung. Inzwischen waren, einer mündlichen Mittheilung von Herrn Regierungsrat Prof. Weinstein zufolge, anlässlich der Vorberatungen über die

Publikation unterblieb mit Rücksicht auf die bei der Ausführung eventuell sich ergebenden Abänderungen, und dann in Folge längerer Krankheit.

Die seitherige Durcharbeitung führte jedoch bisher zu keinen principiellen oder auch nur erheblichen konstruktiven Aenderungen. Ich glaube daher mit der Veröffentlichung der Principien nicht zuwarten zu sollen bis alle Details festgestellt, und die Ausführung gesichert erscheint, damit die bisher nur mündlich im Kreise der Fachgenossen hervorgehobenen Vorteile, die der Drehkomparator zu besitzen scheint, allgemeiner bekannt werden. Ich bin überzeugt, das selbst bei einfacher und daher relativ billiger Ausführung dieses Universalinstrument für Längen- und Ausdehnungsbestimmungen in physikalischen Laboratorien sich als recht brauchbar erweisen, und bei sorgfältiger Konstruktion sogar sehr hohen Ansprüchen genügen wird.

Handelt es sich um Längenmessungen, oder Ausdehnungsbestimmungen, bei welchen eine Genauigkeit von 0,001 mm als ausreichend erachtet wird, so kann der Drehkomparator ohne Weiteres auf einem gut cementirten Fussboden montirt werden, da ja während jeder Beobachtungsreihe die Belastung genau an derselben Stelle bleibt. Wird

---

Konstruktion des neuen geodätischen Komparators der Kaiserlichen Normalaichungskommission zu Berlin, Fachmänner und Mechaniker übereingekommen, die Vertauschung der Stäbe, sowohl bei diesem Komparator, als auch bei dem 1m Komparator, durch eine Umdrehung der Wagen mittels einer, in der Mitte des Komparatorsaales befindlichen, Drehscheibe zu bewerkstelligen, wie aus dem für die Pariser Ausstellung ausgeführten Modell, sowie aus der kurzen Beschreibung in dem Sonderkatalog der Deutschen Kollectivausstellung für Mechanik und Optik pag. 11 hervorgeht: „Die Mikroskope sind auf unabhän-„gig und mit Sandsteinplatten abgedeckten Mauerpfeilern fest angebracht. Die „zu vergleichenden Masstäbe werden mit den sie aufnehmenden Trögen nach „einander unter die Mikroskope geführt. Die Tröge ruhen auf Wagen und „können von diesen von aussen her in der Längs-, Quer- und Höhenrichtung „mikrometrisch verstellt werden. Völlig neu ist die Einrichtung zur Vertau-„schung der Massstäbe. Die durch elektrischen Antrieb bewegten Wagen laufen „auf Schienen, *welche in der Rückverlängerung zu einer in der Mitte des „Komparatorsaales angeordneten Drehscheibe führen.* Durch Drehung derselben „um 180° wird die Lage zweier auf ihr befindlichen Wagen vertauscht."

„Alle Bewegungen können automatisch von aussen bewirkt werden. Ein be-„sonderer elektromagnetischer Streckenzeiger zeigt dann die jeweilige Stellung „der Wagen, und Signalapparate verkünden deren richtige Einstellung."

jedoch eine grössere Genauigkeit angestrebt, so dürfte es zweckmässig sein die Mikroskoppfeiler von dem den Drehkomparator tragenden Mittelpfeiler zu isoliren, dann aber auch sehr solide zu fundiren.

Weil der Apparat auch zu absoluten Ausdehnungsbestimmungen von Meterstäben dienen soll, so muss die Distanz der Pfeiler 170 cm. betragen, damit noch 2, um je 30 cm. von der Drehaxe auf derselben Platte montirte, 30 cm. breite und 120 cm lange Tröge zwischen den Pfeilern um 180° gedreht werden können. Die Pfeiler sind alsdann mit genügend starken Deckplatten zu versehen, die beiderseits um circa 30 cm. ausladen. Auf diesen werden die Mikroskope in der Entfernung von 1 m. so befestigt, dass ihre optischen Axen vertikal gerichtet sind.

Senkrecht zu der dadurch bestimmten Ebene und symmetrisch zu den Axen, sind auf dem Fussboden zwei starkere eiserne Schienen festzulegen, auf welchen vermittels eines Rollwagens der darauf befestigte Drehkomparator erst von Hand, dann, nach der Bremsung, mittels einer Kurbel genau in die gewünschte Stellung gebracht werden kann.

Der Drehkomparator besteht im Wesentlichen aus einem gusseisernen Dreifuss mit Stellschrauben, in welchen ein grosser Cylinder sich reibungslos um seine Axe drehen lässt, welche genau vertikal gerichtet werden kann. Dieser Cylinder trägt eine lemniskatenförmige [1]), gut abgedrehte Tischplatte, auf deren Lappen bei den Ausdehnungsbestimmungen, in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ ihrer Länge unterstützt, die Tröge montirt werden können, während für den zu den Vergleichungen dienenden, nicht gleichzeitig zu benützenden Trog, eine Montirung in der Richtung der Längsaxe vorgesehen ist.

Die Tröge sind mit den notwendigen Einrichtungen zu versehen, um ihre Axe in passender Höhe horizontal und symmetrisch zur Drehungsaxe der Platte stellen zu können. Sie sind ferner doppelwandig und überdies noch durch eine schlecht leitende Hülle gegen äussere Temperaturvariationen geschützt. Die Temperatur in den äussern mit Wasser gefüllten Trögen wird vermittels eines continuirlich circulirenden Wasserstromes, durch eine passend angeordnete, serpentinförmige, geschlossene Leitung konstant gehalten. Der innere Trog kann ebenfalls mit Wasser gefüllt, und dieses, wie auch das der äusseren Tröge, durch rasch roti-

[1]) Diese Form wurde gewählt, damit der Beobachter bei den Ausdehnungsbestimmungen zwischen den Trögen zu den Mikroskopen gelangen kann.

rende kleine Schnecken in kräftiger Strömung erhalten werden, bis kurz vor den jeweiligen Ablesungen [1]). Auf der Bodenfläche des innern Troges befinden sich die Justirvorrichtungen, um die Längsaxen der Stäbe genau in die Visirebene und in derselben auch in die richtige Höhe zu bringen. Empfehlenswert ist hiezu die Anordnung, welche die Gebrüder BRUNNER bei ihrem vortrefflichen Komparator getroffen haben [2]).

Handelt es sich nur um Vergleichung zweier Stäbe, in Wasser oder in Luft, bei einer und derselben Temperatur, so ist der, zur Aufnahme beider Stäbe bestimmte Trog in der Längsaxe des lemniskatenförmigen Tisches so zu montiren, dass seine Axe parallel zu der Ersteren, in passender Höhe sich befindet und durch die Drehungsaxe geht. Die Stäbe wurden alsdann parallel zu einander und symmetrisch zur Drehungsaxe so gut wie möglich justirt, nachdem diese durch die 3 Stellschrauben genau vertikal gestellt ist. Dann wird der Drehkomparator vermittels des Rollwagens verschoben, bis die Visirebene mit der Längsaxe des ersten Stabes $A\ A_1$ zusammenfällt und mittels der Feinbewegung die Endstriche in die deutliche Sehweite und symmetrisch zu den optischen Axen justirt.

Angenommen der erste Stab liege so, dass der Strich A unter dem Mikroskope I sich befindet, der zweite Stab vorn und derart, dass dem Strich A des ersten Stabes der Strich B des zweiten Stabes gegenüber steht, so wird nach einer Drehung des Troges um genau 180° nunmehr der zweite Stab in der Visirebene liegen und zwar so, dass an Stelle von A nun B, unter dem Mikroskope I, und an Stelle von A_1 jetzt B unter dem Mikroskope II sich befindet. Nun wird der Stab $B_1\ B$ nivellirt und auf deutliche Sehweite eingestellt.

[1]) Durch eine ähnliche noch etwas einfachere Konstruktion erzielte ich im internationalen Mass- und Gewichtsbureau, z. B. bei $2\frac{1}{2}$ und 35 Graden eine solche Konstanz, dass während den Vergleichungen des Wasserstoffthermometers mit den Quecksilberthermometern, die Temperaturdifferenz zwischen der ersten und der letzten, 20 Minuten auseinander liegenden, Ablesung desselben Thermometers oft nicht einmal mikrometrisch messbar war, und selten 0,01° überstieg. In Folge dieser günstigen Versuchsbedingungen stimmten die ausgeglichenen Gangdifferenzen der in allen Kombinationen verglichenen Quecksilbernormalthermometer so gut mit den beobachteten überein, dass der maximale Fehler nur ± 0,0011 betrug.

[2]) Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome IV. B. Comparaisons des mètres à la température ambiante.

Sind nach dem Zurückdrehen in die Anfangsstellung die Striche von A und A_1 noch scharf eingestellt und in der Mitte der Gesichtsfelder, so ist die Justirung vollendet; andernfalls führt eine zweite Annäherung sofort zum Ziele. Nach Fixirung der Anschläge, welche die Drehung um 180° markiren, kann die Beobachtungsreihe durchgeführt werden, ohne dass hiezu neue Justirungen notwendig werden, wenn nur für genügende Sicherheit in der Führung gesorgt ist.

Durch die Art der Beobachtungen werden bei Anwendung des Drehkomparators die absoluten Neigungen der Mikroskope in keiner Weise beeinflusst. Relative Neigungsänderungen in Bezug auf die Längsaxen der Stäbe, die bei unvollkommener Justirung der Drehungsaxe auftreten, sind von vornherein durch die Justirung der Stäbe kompensirt. Es genügt hiezu, dass bei der Pointirung die Entfernungen der Striche von den Objektiven dieselben seien, und diese Bedingung wird bei der Feinjustirung durch die scharfe Einstellung auf deutliche Sehweite nach dem von Herrn Cornu angegebenen Verfahren strenge erfüllt [1]).

Der Drehkomparator gestattet nun ferner behufs Eliminirung der oben besprochenen Strichauffassung eine relative Vertauschung der Stäbe vorzunehmen, ohne dass hiezu ein, den Temperaturausgleich störendes Oeffnen der Tröge und das Umlegen der Stäbe notwendig würde. Verschiebt man nämlich nach Schluss der ersten Beobachtungsreihe den Rollwagen um die Entfernung der beiden Stäbe in der Richtung nach den Mikroskopen hin, so befindet sich alsdann der Stab $B\ B_1$ in der Visirebene, aber so, dass nun der Strich B sich unter dem Mikroskope I befindet, während nach der Drehung des Troges um 180° der Strich A_1 an seine Stelle tritt. Die Stäbe liegen also in der neuen Versuchsreihe genau so, als wären sie in der ursprünglichen Stellung des Komparators um ihre vertikale Queraxe um 180° gedreht worden; und es kann ohne wesentlichen Zeitverlust die zweite Beobachtungsreihe durchgeführt,

---

[1]) Werden bei den Vergleichungen überdies nach dem Vorschlage der Herren Geheimrat Prof. Dr. Förster und Direktor Prof. Dr. Hirsch Hülfsintervalle diesseits und jenseits der Hauptstriche gemessen, und daraus der Schraubenwert abgeleitet so wird der Fehler einer etwaigen unvollkommenen Einstellung auf deutliche Sehweite in aller Strenge eliminirt. Vergl. Annexes V et VI, der Procès-Verbaux des Séances du Comité international des poids et mesures en 1878. Paris.

und so der Mittelwert von einem allfälligen Fehler in der Auffassung der Striche befreit werden.

Ein weiterer bei Vergleichung von Stäben in Luft nicht zu unterschätzender Vorteil des Drehkomparators besteht darin, dass dem Beobachter abwechselend die eine und andere Seite des Troges zugewandt wird, wodurch die Temperaturbeeinflussung durch Strahlung bei beiden Stäben in gleicher Weise sich vollzieht, und nicht einseitig wirkt, wie bei den bisherigen Transversalkomparatoren [1]. Deshalb wird beim Drehkomparator die Vertauschung der Stäbe in Bezug auf ihre Lage gegenüber dem Beobachter unnötig, wenn nicht die höchste Präzision erreicht werden soll.

Nach dem Vorstehenden können wir uns in Bezug auf die Anwendung des Drehkomparators zur Bestimmung von absoluten Ausdehnungskoeffizienten sehr kurz fassen. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass die Stäbe in zwei verschiedenen Trögen liegen, von denen der eine während der ganzen Dauer der Versuche auf konstanter Temperatur erhalten wird, während die Temperatur des andern von Beobachtungsreihe zu Beobachtungsreihe systematisch variirt wird [2].

Die Justirungen und die Beobachtungen geschehen genau in derselben Weise, wie bei den Vergleichungen. Auch hier kann lediglich durch eine einmalige Verschiebung des Rollwagens um die, alsdann circa 1 m. betragende Entfernung der beiden Stäbe die Vertauschung herbeigeführt, und durch eine zweite Beobachtungsreihe nicht nur die Genauigkeit der

---

[1]) Welche Längendifferenzen zwischen zwei Stäben bei lange andauernden Beobachtungsreihen in Luft durch den Einfluss der Strahlung des Beobachters, selbst durch einen mit einer ruhenden Flüssigkeit gefüllten äusseren Trog hindurch, herbeigeführt werden können, wenn nicht durch grosse Kupfermassen für den Ausgleich der Temperaturen und die Aufhebung der indirekten Bestrahlung gesorgt wird, habe ich im IV. Bande der Travaux et mémoires nachgewiesen. Loc. cit. pag. 124. Anderseits fällt die Fehlerquelle nach den Erfahrungen des Herrn Direktor Dr. Benoît weg, wenn beide Tröge mit Wassercirculation versehen sind. Vergl. Travaux et mémoires Bd. II. u. III.

[2]) Hiezu dienen einerseits die oben beschriebenen Einrichtungen der Tröge und ferner ein genügend grosses Wassergefäss mit Temperaturregulator. Zweckmässig ist es dabei nach dem Vorgange von Herrn Prof. Dr. Thiesen das Wasser aus den Trögen durch Turbinen wieder in das temperirte Reservoir zurückzutreiben, wodurch die Regulirung wesentlich erleichtert wird.

Ausdehnungsbestimmung erhöht, sondern zugleich die Gleichung der Stäbe einwurfsfrei ermittelt werden.

In den physikalischen Laboratorien für wissenschaftliche Untersuchungen müssen vielfach die Fehler von Theilungen ermittelt, und beliebige Intervalle ausgemessen werden, wobei allerdings meist nicht die höchste Genauigkeit erforderlich ist. Für diesen Fall dürfte sich eine ähnliche Disposition empfehlen, wie ich sie bereits im Jahre 1888, anlässlich eines Projektes für einen Universalkomparator für die Physikalisch Technische Reichsanstalt vorgeschlagen, aber bisher nicht publicirt habe.

Statt die Mikroskope an den Pfeilern zu befestigen, werden sie auf Schlitten montirt, welche auf 2 abgedrehten und geschliffenen Stahlcylindern gleiten die parallel zu einander in passender Höhe und Entfernung die Pfeiler überbrücken, und an ihren Enden durch Fassungen verbunden sind. Während die eine derselben auf dem einen Pfeiler sich fest aufstützt, gleitet die andere auf dem zweiten Pfeiler mittels Rollen auf einer glatten führenden Unterlage, so dass das System bei Temperaturänderungen sich frei ausdehnen kann. Würde es gelingen ohne allzu grosse Kosten die Röhren aus der von Herrn Dr. Guillaume gefundenen, fast ausdehungslosen Nickelstahllegierung herzustellen, so würde dies äusserst wertvoll sein, da alsdann der Einfluss wechselnder Temperaturen auf die Entfernung der Mikroskope verschwindend klein sein würde.

Schwieriger ist es, die Durchbiegung der Röhren namentlich bei verschiedenen Belastungen, bei einer Spannweite von 1 m. 70, zu beseitigen. Hiezu dürfte es sich empfehlen, wie damals bereits in Aussicht genommen war, die Röhren mittels passend verteilter, verstellbarer Stützen, die auf starken doppelten *T* Trägern ruhen, justirbar zu machen, und die Mikroskopschlitten nur mit einem Bruchteil ihres Gewichtes auf den Röhren aufliegen zu lassen. Zur Kontrolle der Justirung ist auf dem Schlitten ein Niveau in der Richtung der Röhren, und eines senkrecht dazu montirt. Auf die Details, die seinerzeit mit Unterstützung seitens der Herren Dr. Richard Wurtzel, Prof. Dr. Jäger und Prof. Dr. Grumlich ausgearbeitet worden sind, kann hier nicht näher eingetreten werden.

Dagegen dürfte ein damals schon von mir gemachter, und seither nicht unwesentlich verbesserter Vorschlag von allgemeinerem Interesse sein, wonach zur raschen Bestimmung der Theilungsfehler eines Mass-

stabes mehrere Mikroskope auf einem Schlitten oder Wagen parallel zu einander und in bestimmten Abständen zu befestigen wären. Zweckmässig dürfte es sein, auf einem Schlitten von 7 Dezimeter Länge im Abstande von bezw. 1, 2, 4 und 6 Dezimeter von einem Rande 4 Mikrometermikrosskope justirbar zu montiren. Dann ist es bei passender Stellung des Wagens möglich, Intervalle von 1, 2, 3, 4 und 5 Dezimeter [1]) sehr rasch und unabhängig von einander auszumessen, wenn die hiezu erforderlichen Einstellungen in passender Reihenfolge so oft als notwendig wiederholt werden. Die zu verschiedenen Zeiten erfolgenden Einstellungen desselben Mikroskopes auf denselben Teilstrich dienen zur Kontrolle etwaiger Verschiebungen des Schlittens, und geben überdies ein Mass für die Einstellungsfehler.

Beginnt man die Messungen in der Stellung des Schlittens woselbst das zweite Mikroskop über dem Nullstrich des Meterstabes sich befindet und verschiebt dann den Schlitten von Dezimeter zu Dezimeter, bis das zweite Mikroskop über dem Endstrich steht, so können verhältnismässig rasch alle zur Berechnung der innern Theilungsfehler der Dezimeter der einzelnen Hälften (0-50) und (50-100) nach der von Herrn Prof. Thiesen und Herrn Marek zur Kalibrirung der Thermometer angegebenen Methode und zugleich die zur genauen Vergleichung der beider Hälften erforderlichen Beobachtungen gewonnen und die Theilungsfehler auf das Intervall 0-100 bezogen werden [2]).

Dieses Verfahren dürfte nach den inzwischen von Herrn Dr. Guillaume am Starke'schen Universalkomparator des internationalen Mass- und Gewichtsbureaus bei Beobachtungen ähnlicher Art gemachten Erfahrungen zu recht guten Resultaten führen, und daher demjenigen noch vorzuziehen sein, welches ich in Erweiterung der von Herrn Staatsrat Direktor Dr. H. v. Wild in seinen metrologischen Studien veröffentlichten Methode entwickelt habe [3]), und welches für die meisten Zwecke bereits vollständig genügt.

[1]) Die Kombination erlaubt das Intervall von 2 Dezimeter zweimal mit verschiedenen Mikroskopen zu messen, wenn dies von Wert erscheinen sollte.

[2]) Carl's Repertorium für Experimentalphysik, XV Bd. Travaux et mémoires, Tome II, pag. 35—40. Tome IV, pag. 18—52.

[3]) Vergl. Travaux et mémoires Tome IV. pag. 99, woselbst auch das Schema der Berechnung für den obigen Fall angegeben ist.

Zur Beurtheilung dient die behufs Eliminirung des Temperatureinflusses in umgekehrter Reihenfolge zu wiederholende Messungsreihe. Ferner bietet der Drehkomparator die Möglichkeit, nach einer Drehung um 180°, den Einfluss der Strichauffassung zu eliminiren.

Die vorstehenden Ausführungen dürften genügen, um darzutun, dass der Drehkomparator wirklich allen billigen Anforderungen an ein Universalinstrument für Längen- und Ausdehnungsbestimmungen entsprechen dürfte.

Zürich.

SUR LA RELATION ENTRE LES MODIFICATIONS, SUBIES PAR LE VOLUME SPÉCIFIQUE DE LA VAPEUR SATURÉE ET CELUI DU LIQUIDE COEXISTANT SOUS L'INFLUENCE DES VARIATIONS DE TEMPÉRATURE

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

Dans la deuxième partie de mon mémoire: „Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes", j'ai donné au paragraphe $\S_4$ page 101 une règle relative aux modifications que subit la courbe binodale d'un mélange quand on modifie la température. Supposons à une température donnée, pour chaque valeur de x, dessinés les deux volumes, savoir celui de la vapeur saturée et celui du liquide coexistant avec elle. Nous obtiendrons deux branches, qui, suivant les valeurs de τ, pourront ou rester complètement séparées, ou s'être confondues en une courbe unique. Quand la température s'élève les deux branches se rapprochent l'une de l'autre, par un mouvement simultané. Soit un point sur la courbe binodale, que l'on choisit comme premier point, et soit comme deuxième point celui qui exprime l'état des phases coexistantes, de telle sorte que v_1 et x_1 soient les coördonnées du point choisi, v_2 et x_2 celles du point conjugué. Alors le mouvement du point choisi, sous l'influence des modifications de température, sera déterminé par l'équation de la page 104:

$$(v_2 - v_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1^{\,2}}dv_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\,\partial x_1}dx_1\right\} +$$

$$+ (x_2 - x_1)\left\{\frac{\partial^2\psi}{\partial v_1\,\partial x_1}dv_1 + \frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^{\,2}}dx_1\right\} + \frac{(\varepsilon_{21})_v}{\tau}\,d\tau = 0.$$

Pour arriver à la conclusion que les deux branches se rapprochent l'une de l'autre quand la température s'élève, et que par suite, chez les mélanges de substances normales, il n'y a jamais deux courbes connodales, correspondant à des températures différentes, qui se coupent, il a suffi (p. 105) de montrer que $(\varepsilon_{21})_v$ et $(\varepsilon_{12})_v$ ont le même signe, et sont négatifs. De la signification de ces grandeurs, j'ai déduit dans mon mémoire:

$$(\varepsilon_{21})_v = - v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{12})$$

et par suite aussi:

$$(\varepsilon_{12})_v = - v_1 (K_1 + K_2 - 2 K_{12}).$$

Or, comme la valeur de $K_1 + K_2 - 2 K_{12}$ permettait de conclure qu'elle est positive,

$$\frac{(\varepsilon_{21})_v}{-v_2} = \frac{(\varepsilon_{12})_v}{-v_1}$$

est positif, ou

$$(\varepsilon_{21})_v \text{ et } (\varepsilon_{12})_v$$

sont négatifs.

Si l'on veut réellement ramener $(\varepsilon_{21})_v$ à la forme $- v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{12})$, il faudra établir que si une substance homogène augmente de volume, l'augmentation de l'énergie potentielle peut être en effet représentée par le produit de la pression moléculaire et de l'augmentation de volume; ou bien, si la pression moléculaire est fonction de la température, par $\left(1 - \tau \frac{f'(\tau)}{f(\tau)}\right)$ fois cette quantité.

Si lors de l'augmentation de volume le groupement moléculaire se modifiait aussi, et qu'il passât d'un état de plus grande à un état de moindre complexité, l'augmentation d'énergie ne se retrouverait pas seulement dans le travail de la pression moléculaire, et ne pourrait pas non plus être représentée en multipliant ce travail par un facteur dépendant uniquement de la température.

Ces considérations conduisent à soumettre au contrôle de l'expérience les conséquences de l'équation différentielle donnée. S'il y avait des observations nous permettant de déduire et de mesurer la valeur numérique des conséquences directes, nous aurions fait un pas de plus vers

la solution d'une question telle que la suivante: L'attraction moléculaire d'une substance est-elle réellement telle qu'elle conduit à une pression superficielle, peu importe que cette dernière soit une fonction de la température? Ou bien les substances qui réclament pour la pression moléculaire une fonction de la température ne se conduisent-elles ainsi qu'en apparence, et l'augmentation d'énergie qui vient s'ajouter à celle résultant de la pression moléculaire non en rapport avec la température ne doit-elle être attribuée qu'à une modification du groupement moléculaire? Je ne connais toutefois, en vue du problème général pour un mélange, aucune observation qui puisse servir à cet effet. Mais pour les composantes elles-mêmes l'équation différentielle conduit à des conclusions susceptibles d'être contrôlées par l'expérience, ou qui tout au moins pourraient être sans de grand inconvénients directement étudiées par des observations expressément faites.

Pour une substance unique l'équation différentielle se simplifie et devient:

$$(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi}{\delta v_1{}^2} dv_1 = v_2 (K_1 + K_2 - 2 K_{12}) \frac{d\tau}{\tau}.$$

Or comme on a

$$K_1 = \frac{a}{v_1{}^2}, \quad K_2 = \frac{a}{v_2{}^2}, \quad K_{12} = \frac{a}{v_1 v_2},$$

on peut également écrire:

$$(v_2 - v_1)\left(-\frac{\delta p}{\delta v_1}\right)_\tau dv_1 = v_2 a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)^2 \frac{d\tau}{\tau}. \quad \ldots\ldots (1)$$

et l'on trouve pour la phase coëxistante:

$$(v_1 - v_2 \left(-\frac{\delta p}{\delta v_2}\right)_\tau dv_2 = v_1 a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)^2 \frac{d\tau}{\tau} \ldots\ldots\ldots (2)$$

Soient v_1 le volume du liquide et v_2 celui de la vapeur; alors $v_2 > v_1$ et nous trouvons que pour une valeur positive de $d\tau$, dv_1 est positif et dv_2 négatif.

On déduit plus simplement ces équations d'une manière directe. En effet, de $\tau \frac{dp}{d\tau} = p + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1}$ on tire:

$$\tau\left\{\left(\frac{\delta p}{\delta \tau}\right)_v + \left(\frac{\delta p}{\delta v_1}\right)_\tau \frac{dv_1}{d\tau}\right\} = p + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1}$$

et, considérant que l'on a :

$$\tau\left(\frac{\delta p}{\delta \tau}\right)_v = p + \left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta v}\right)_\tau$$

on obtient :

$$\tau\left(\frac{\delta p}{\delta v_1}\right)_\tau \frac{dv_1}{d\tau} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - (v_2 - v_1)\dfrac{\delta \varepsilon}{\delta v_1}}{v_2 - v_1}.$$

Jusqu'à présent l'expression a été complètement déduite de règles thermodynamiques. Posons maintenant $\varepsilon = -\frac{a}{v} + \phi(\tau)$, ainsi qu'il résulte de l'hypothèse d'une pression moléculaire de la forme $\frac{a}{v^2}$; nous retrouvons les équations (1) et (2) ci-dessus. Si toutefois la pression moléculaire doit être multipliée par un facteur de température, tel que $f(\tau)$, il faudra multiplier les deuxièmes membres des équations par $f(\tau)\left\{1 - \frac{f^1}{f}\right\}$.

Dans l'un et l'autre cas toutefois on arrive à l'équation (3) suivante :

$$-v_1\left(\frac{\delta p}{\delta v_1}\right)_\tau dv_1 = v_2\left(\frac{\delta p}{\delta v_2}\right)_\tau dv_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Or $-\frac{1}{v_1}\left(\frac{dv_1}{dp}\right)_\tau$ exprime ce qu'on appelle le coëfficient de compressibilité ; représentant ce dernier par le signe β, alors l'équation (3) se laisse simplifier comme suit :

$$\frac{dv_1}{\beta_1} = -\frac{dv_2}{\beta_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Cette forme plus simple ne sera toutefois pas obtenue si ε possède un plus haut degré de complication que ne le réclame une pression moléculaire, proportionnelle au carré de la densité. C'est ainsi que, si l'on écrit avec Clausius $\frac{af(\tau)}{(v+\alpha)^2}$, l'équation (3) prend la forme

$$-(v_1 + \alpha)\left(\frac{\delta p}{\delta v_1}\right)_\tau dv_1 = (v_2 + \alpha)\left(\frac{\delta p}{\delta v_2}\right)_\tau dv_2.$$

Du moment que l'on donne à α un valeur de l'ordre du volume du liquide (ce qui arrive généralement quand on se sert de cette expression empirique de Clausius), on n'est plus conduit à l'équation (4), mais à une autre de la forme

$$\frac{v_1+\alpha}{v_1}\frac{dv_1}{\beta_1}=-\left(\frac{v_2+\alpha}{v_2}\right)\frac{dv_2}{\beta_2}.$$

Soit v_2 un volume de vapeur; alors le facteur $\frac{v_2+\alpha}{v_2}$ ne s'écarte plus guère de l'unité, ce qui pourra bien être le cas au contraire du facteur $\frac{v_1+\alpha}{v_1}$.

Je suis donc amené à conclure que, si l'on soumet la relation simple (4) au contrôle de l'expérience, on sera renseigné dans une large mesure sur le fait s'il est oui ou non légitime d'admettre une pression moléculaire, et sur la forme de cette grandeur.

Nous ne disposons évidemment pas à l'heure qu'il est de recherches où l'on s'est directement proposé d'étudier l'exactitude de la relation (4). Ces observations devront posséder un haut degré de précision, attendu que la formule (4) exprime un rapport entre deux différentielles dv_1 et dv_2, tandis que β_1 et β_2 sont les coëfficients de compressibilité sous température constante dans l'état précis des phases coexistantes. Ces coëfficients ne peuvent être remplacés par des valeurs moyennes.

Cependant nous sommes en mesure pour le moment de mettre à l'épreuve l'exactitude approximative de la relation donnée. Le résultat de cette recherche m'a paru assez surprenant pour le communiquer ici. Les observations de Sidney Young nous ont appris à connaître pour une série de substances les valeurs de v_1 et v_2 à une série de températures pas trop éloignées les unes des autres; nous pouvons donc conclure à des valeurs de Δv_1 et Δv_2 dont les rapports ne s'écartent pas trop du rapport de dv_1 et dv_2. La valeur de β_1 sous forme liquide peut être empruntée à des observations d'Amagat. Dans la première partie de la „Continuität" page 171 (2e édition), j'ai donné les valeurs de β_1 pour l'éther à quelques températures, en les complétant par les valeurs que l'on pourrait également calculer pour l'éther par l'application de la loi des états correspondants. Seules les valeurs de β_2 n'ont pas été directement déterminées. Si toutefois on se borne aux cas dans lesquels

la deuxième phase est une phase vapeur de faible densité, nous pouvons en vue d'un contrôle préliminaire admettre la valeur fournie par la loi de Boyle (Mariotte), savoir $\frac{1}{p}$, p devant être exprimé en atmosphères comme on l'a fait de même pour la valeur de β_1 dans l'expression dp. L'équation (4) prend donc la forme

$$\frac{dv_1}{\beta_1} = p\,dv_2,$$

et il importe peu en quelle unité on exprime la volume. Mais aux très basses températures Δv_2 varie si rapidement que la vérification aurait ici peu de sens. J'ai donc dû me borner à choisir une couple de données de Sidney Young, où il est assez bien satisfait aux diverses conditions, mais où la pression de la phase vapeur monte jusque 5 ou 6 atmosphères, et où par conséquent β_2 ne peut plus être exactement représenté par $\frac{1}{p}$. On pourrait naturellement calculer l'écart de cette valeur, tout au moins d'une manière approchée. C'est ce que je n'ai pas fait, parce que les autres nombres donnés par l'observation ne sont pas absolument ceux que réclamerait la formule. Aussi ne doit-on considérer ce qui suit que comme une vérification préliminaire.

Pour l'éther Sidney Young donne p. ex. en mesure critique:

$$v_1 = 0{,}4033 \qquad v_2 = 28{,}3$$
$$v_1 = 0{,}4209 \qquad v_2 = 17{,}1$$
$$v_1 = 0{,}4368 \qquad v_2 = 12{,}15$$
$$v_1 = 0{,}4596 \qquad v_2 = 8{,}38$$

Par conséquent, aux valeurs suivantes de Δv_1, correspondent pour Δv_2 les valeurs placées en regard:

$$\Delta v_1 = 0{,}0176 \qquad \Delta v_2 = -11{,}2$$
$$\Delta v_1 = 0{,}0159 \qquad \Delta v_2 = -4{,}95$$
$$\Delta v_1 = 0{,}0228 \qquad \Delta v_2 = -3{,}77$$

Prenons pour la température à laquelle $\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2}$ peut être égalé à $\frac{dv_1}{dv_2}$,

la moyenne arithmétique des températures initiale et finale; cela pourra être considéré comme suffisamment exact. Nous devrons à présent prendre pour p la valeur correspondant à cette moyenne arithmétique. Cette valeur de p pourrait être empruntée au tableau de YOUNG, soit par interpolation, soit au moyen d'une représentation graphique. Dans ce contrôle préliminaire, je me suis contenté d'une valeur approchée. Pour les trois valeurs correspondantes de Δv_1 et $-\Delta v_2$, les valeurs de τ et p sont les suivantes:

$$\tau = 273 + 81{,}5 \qquad p = 4{,}1$$

$$\tau = 273 + 98{,}9 \qquad p = 6{,}35$$

$$\tau = 273 + 114{,}6 \qquad p = 8{,}9 \quad \text{environ.}$$

Ces nombres permettent de calculer pour β_1 les valeurs suivantes:

$$\beta_{81,5} = 0{,}000383$$

$$\beta_{98,9} = 0{,}000506$$

$$\beta_{114,6} = 0{,}000650$$

tandis que dans le tableau (p. 171 Continuität I), on trouve les nombres suivants:

$$\beta_{78,5} = 0{,}000367$$

$$\beta_{90} = 0{,}000555$$

$$\beta_{110} = 0{,}000672$$

Or si nous remarquons que β_2, à des pressions de 6 et 9 atmosphères, ne pourra plus être représenté par $\frac{1}{p}$, mais sera plus grand [1]) et qu'il faudra donc trouver pour β_1 également une valeur plus grande, la concordance peut être considérée fort satisfaisante. L'augmentation rapide de β_t avec la température est également confirmée par ces calculs, et d'une manière tout inattendue.

Pour utiliser également les observations de SIDNEY YOUNG aux basses

[1]) Sous une pression de p atmosphères il faudra attendre des écarts de plus de p pour cent.

températures, afin de contrôler les relations données, il faudra commencer par transformer l'équation

$$\frac{dv_1}{\beta_1} = -p dv_2.$$

Selon que t est plus bas, la phase vapeur sera plus diluée, et obéira donc davantage à la relation $pv_2 = Rt$.

Réduisons au moyen de cette relation $-p dv_2$ à $v_2 dp - R d\tau$ ou $\frac{R\tau dp}{p} - R d\tau$, nous aurons:

$$-p dv_2 = R d\tau \left\{ \frac{\tau dp}{p d\tau} - 1 \right\}.$$

Et comme dans le tableau de SIDNEY YOUNG les volumes, pressions et températures sont exprimés en mesure critique, nous aurons à calculer

$$\frac{d\frac{v_1}{v_k}}{\beta_1} = -p d\frac{v_2}{v_k}.$$

On trouve alors:

$$\frac{d\frac{v_1}{v_k}}{\beta_1} = \frac{R p_k}{p_k v_k} \left\{ \frac{\tau}{p} \frac{dp}{d\tau} - 1 \right\} d\tau .$$

Remarquons que l'on a trouvé $p_k v_k = \frac{R\tau_k}{3,8}$, et posons $\frac{\tau}{\tau_k} = m$, $\frac{v}{v_k} = \nu$, $\frac{p}{p_k} = \pi$; alors la dernière équation devient

$$\frac{dv_1}{\beta_1} = 3,8 p_k \left\{ \frac{m}{\pi} \frac{d\pi}{dm} - 1 \right\} dm.$$

La valeur de $3,8\ p_k$ peut être posée égale à 135, et $\frac{m}{\pi}\frac{d\pi}{dm}$ peut être calculé d'après les tableaux de SIDNEY YOUNG ou, ainsi que je l'ai déjà maintes fois montré, être posé approximativement égal à $\frac{7}{m}$. Dans les

tableaux de ZEUNER on trouve cette valeur pour l'éther, calculée d'apres des observations de REGNAULT. Elle se rapproche davantage de $\frac{7,2}{m}$, ce qui aux températures inférieures sera incontestablement plus exact. Ceci conduit à calculer β_1 au moyen de l'équation suivante:

$$\beta_1 = \frac{dv_1}{dm} \frac{1}{135} \qquad \frac{1}{\frac{7,2}{m} - 1}$$

Des valeurs

$$m_\alpha = 0,6097 \qquad v_\alpha = 0,3631$$

$$m_\beta = 0,6444 \qquad v_\beta = 0,3729$$

$$\frac{m_\alpha + m_\beta}{2} = 0,627,$$

on tire, pour $t = 20°,1$:

$$\beta = \frac{0,0098}{0,0347} \frac{1}{135} \frac{1}{10,6} = 0,000197.$$

En examinant le tableau pour β (l. c.) on serait tenté de conclure à une valeur plus faible, telle que 0,000188.

Des calculs de cette espèce donnent:

$$\beta_{37,8} = 0,000231$$

$$\beta_{60} = 0,00029.$$

On ne saurait très bien déduire du tableau une valeur correspondant à $t = 37°,8$. Celle relative à $t = 60°$ correspondrait presque complètement à la valeur que nous avons calculée.

Pour les valeurs supérieures de t, nous rencontrons la difficulté que β_2 ne peut plus être assez exactement représenté par $\frac{1}{p}$.

De tout ceci il résulte que l'équation

$$\frac{dv_1}{\beta_1} = -\frac{dv_2}{\beta_2}$$

possède un haut degré d'approximation. Est-elle complètement exacte,

et l'hypothèse qui y a conduit, savoir que l'énergie potentielle d'une substance normale peut être entièrement calculée au moyen du travail d'une pression superficielle, est-elle absolument confirmée par l'expérience? C'est ce que seules des recherches expérimentales directes pourront élucider. Si cette relation était entièrement prouvée, il serait démontré que la pression moléculaire est strictement de la forme $\frac{a}{v^2} f(\tau)$; et pour mettre entièrement l'équation d'état d'accord avec l'expérience, il serait simplement nécessaire de chercher la valeur de $\frac{1}{v-b}$.

QUELQUES REMARQUES
SUR L'ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE DES FLUIDES

PAR

DANIEL BERTHELOT.

I.

LA FORMULE DES GAZ PARFAITS. L'ÉQUATION DE VAN DER WAALS.

Jusque vers 1850 la plupart des physiciens, guidés par l'idée préconçue de „la simplicité des lois de la nature" admettaient, même après les expériences de Despretz et de Pouillet, la rigueur de la formule des gaz parfaits $pv = RT$.

Les recherches de Regnault obligèrent à y renoncer; lui même concluait: „La forme de la fonction est évidemment trop complexe pour qu'on puisse espérer la trouver uniquement par la méthode expérimentale. Il est à désirer que les géomètres veuillent bien la rechercher en développant au moyen de l'analyse quelques hypothèses sur les forces moléculaires."

Hirn eut l'intuition des deux facteurs physiques propres à expliquer les écarts à la loi des gaz parfaits. Il admit que l'équation des fluides devait, à une température donnée, être du type $(p + P)(v - V) =$ constant, c'est à dire qu'à la pression manométrique p il fallait ajouter la pression interne P due à l'attraction des molécules et que du volume apparent v du fluide, il fallait retrancher le volume V des molécules. Mais il ne sut pas évaluer le terme P qu'il supposa inversement proportionnel à v.

Il était réservé à van der Waals de donner la première solution satisfaisante du problème. Dans sa thèse classique de 1873 sur la „con-

tinuité des états liquide et gazeux" il arriva par une discussion théorique approfondie à l'équation

$$(1) \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

à laquelle son nom est attaché. Les 3 constantes, a, b, R ont un sens physique bien net: a représente l'attraction spécifique moléculaire, b un multiple du volume des molécules, R la constante de l'équation $pv = RT$ des gaz parfaits, laquelle est sous la dépendance immédiate du poids moléculaire. Il montra que cette équation rendait compte des propriétés essentielles des fluides et particulièrement des phénomènes critiques découverts par ANDREWS. Et depuis il a su l'appliquer avec un rare pénétration à la solution des questions nouvelles posées par les progrès de la science.

L'équation de VAN DER WAALS représente bien les grandes lignes du phénomène; mais les physiciens qui ont voulu descendre dans les détails soit de l'analyse, soit des applications pratiques ont toujours été amenés à y introduire des modifications plus ou moins profondes.

II. MODIFICATIONS À LA FORMULE DE VAN DER WAALS ET ÉQUATIONS CARACTÉRISTIQUES À PLUS DE TROIS CONSTANTES.

Les modifications qui ont été proposées à l'équation de VAN DER WAALS se rangent en deux groupes différents; les unes ont été inspirées de vues théoriques, les autres dérivent de raisons empiriques.

Au point de vue théorique, VAN DER WAALS, après être parti de la formule du viriel de CLAUSIUS, adoptait successivement pour évaluer la pression interne et le covolume deux voies différentes, sans lien avec cette formule.

Le mode de calcul qu'il choisit souleva quelques objections de la part de MAXWELL [1]), dont la voix autorisée fut d'ailleurs la première à signaler dès 1874 l'exceptionnelle portée de son travail.

H. A. LORENTZ [2]) perfectionna la théorie et donna une belle discussion

[1]) Nature. Vol. X, octobre 1874.
[2]) Wied. Ann. t. XII, 1881.

cinétique de la question fondée uniquement sur le théorème du viriel. Il arriva à l'équation

$$pv = RT\left(1+\frac{b}{v}\right),$$

qui peut s'écrire

$$p(v-b)=RT,$$

si l'on suppose v assez grand pour négliger les puissances de b/v supérieures à la première.

La marche indiquée par ce maître éminent de la Physique mathématique a généralement été adoptée par ses successeurs. La théorie a été approfondie par VAN DER WAALS lui-même, KORTEWEG, JAEGER, BOLTZMANN... Toutes les discussions cinétiques mènent à des équations de forme

$$(2) \qquad p+\frac{a}{v^2}=\frac{RT}{v}\left(1+\frac{b_\infty}{v}+\alpha_1\frac{b^2_\infty}{v^2}+\alpha_2\frac{b^3_\infty}{v^3}+\dots\right),$$

mais les auteurs diffèrent sur les valeurs des coefficients α_1, α_2... Selon BOLTZMANN et JAEGER $\alpha_1 = 5/8$; tandis que selon VAN DER WAALS [1]) $\alpha_1 = 15/32$. Si l'on divise les deux membres de l'équation précédente par la parenthèse, on retombe sur la formule de VAN DER WAALS dans laquelle le covolume est regardé comme variable.

$$(3) \qquad b = b_\infty\left(1-\beta_1\frac{b_\infty}{v}+\beta_2\frac{b^2_\infty}{v^2}-\dots\right)$$

D'après ce qui précède, on a selon VAN DER WAALS $\beta_1 = 17/32$, selon BOLTZMANN et JAEGER $\beta_1 = 3/8$. Quant au terme β_2, il est égal d'après VAN DER WAALS [2]) à 0,0958; d'après BOLTZMANN à 0,0369. Les calculs théoriques sur lesquels repose l'évaluation de β_2 due à M. VAN LAAR sont tellement compliqués que l'évaluation des termes supérieures est pratiquement impossible.

Telles sont les principales modifications à la formule de VAN DER WAALS basées sur des vues théoriques.

---

[1]) Continuität, etc. 2te Auflage, p. 65, 1899.
[2]) Akad. van Wet. te Amsterdam. t. I, p. 273, 398, 468. 1899.

Beaucoup plus nombreux encore ont été les changements motivés par des raisons empiriques. VAN DER WAALS avait bien montré l'accord qualitatif de son équation avec les expériences d'ANDREWS; mais CLAUSIUS par une comparaison attentive fit ressortir des différences quantitatives notables; pour y remédier il modifia l'évaluation de la pression interne de VAN DER WAALS et admit que le terme a au lieu d'être constant variait en raison inverse de T et qu'il fallait remplacer $1/v^2$ par $1/(v+d)^2$, d étant une nouvelle constante à laquelle il ne chercha pas d'ailleurs à donner une signification théorique. Il posait donc

$$\left[p + \frac{a}{T(v+d)^2}\right](v-b) = RT \tag{4}$$

Peu après AMAGAT commença la publication de ses expériences sur la compressibilité et la dilatation des fluides dont l'ensemble fournit, tant par la variété des propriétés physiques des gaz étudiés que par l'étendue des températures et surtout des pressions qu'elles embrassent, le répertoire le plus complet de données numériques que l'on ait pour servir de pierre de touche à une équation.

SARRAU les employa aussitôt dans une série d'études remarquables à contrôler la formule de CLAUSIUS. Il fut amené à remplacer le facteur de température $f(T) = K/T$ de CLAUSIUS par l'exponentielle KE^{-T}, k et E étant deux constantes.

CLAUSIUS lui-même dans ses études sur les vapeurs d'eau et d'éther adopte la forme plus compliquée $f(T) = AT^{-m} - BT$ et BATTELLI admit $f(T) = AT^{-m} - BT^{-n}$.

Il est à remarquer que tandis que les théoriciens purs comme LORENTZ, BOLTZMANN, VAN DER WAALS ont modifié l'expression du covolume dans la formule de VAN DER WAALS, les physiciens placés à un point de vue empirique comme CLAUSIUS et SARRAU ont au contraire gardé un covolume constant et font porter les modifications sur le terme qui représente la pression interne.

Il convient de citer maintenant une série de formules qui ne dérivent pas de celle de VAN DER WAALS mais rentrent dans le type général proposé par HIRN: telles sont celles par lesquelles AMAGAT a représenté les réseaux de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique, ROSE-INNES les déterminations de RAMSAY et S. YOUNG sur l'éther et de S. YOUNG sur

l'isopentane. Tous ces auteurs sont partis de la relation $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ = constante. Les physiciens anglais influencés par les résultats de Ramsay et Young sur l'éther ainsi que par les expériences de Barus l'ont admise comme tout à fait rigoureuse. Amagat au contraire qui l'a utilisée le premier a fait voir que ce n'est qu'une approximation: ce qui a été confirmé depuis par les expériences de Joly sur la variabilité des chaleurs spécifiques des gaz à volume constant.

Je n'insisterai par sur ces formules: elles présentent toutes un caractère commun; elles n'arrivent à représenter les expériences qu'en multipliant le nombre des constantes et ces constantes n'ont pas de signification physique.

Tandis que la formule de van der Waals contient 3 constantes, la première formule de Clausius en contient 4, la formule de Sarrau 5, la seconde formule de Clausius 6, la formule de Battelli 7, la formule d'Amagat sur l'anhydride carbonique 10. Ces formules peuvent faciliter les calculs dans des cas particuliers; elles ne se prêtent pas à la discussion des propriétés générales des fluides [1]).

III. La loi des états correspondants et les équations à trois constantes.

Ce n'est pas à dire pour celà qu'on doive renoncer à chercher les corrections de second ordre propres à rapprocher de l'expérience l'équation de van der Waals, mais la marche qu'il convient de suivre a été profondément modifiée par la découverte de la loi des états correspondants.

Comme on le sait, van der Waals a déduit cette loi de sa formule primitive (Académie des Sciences d'Amsterdam, 25 septembre 1880) mais peu après, dans un mémoire important [2]), Kamerlingh Onnes

[1]) A moins de certains artifices particuliers, qui ne sont d'ailleurs applicables qu'aux plus simples de ces formules. Tel est celui qu'a imaginé van der Waals pour l'équation de Clausius, en prenant la variable auxiliaire $(v + d) = u$, ce qui ramène le nombre des constantes à trois et permet l'application du principe des états correspondants.

[2]) Ce mémoire publié en 1881 par l'Académie des Sciences d'Amsterdam, a été réimprimé en partie en 1896 en langue française dans le tome XXX des *Archives Néerlandaises* sous le titre: „Théorie générale de l'état fluide".

rattacha cette loi à des considérations très générales de similitude mécanique; il fit ressortir que la correspondance des isothermes est l'expression immédiate de la similitude des mouvements moléculaires. Il en résulte qu'elle est compatible avec des équations beaucoup plus compliquées. Faisant un pas de plus dans l'ordre d'idées de VAN DER WAALS et abandonnant l'hypothèse de la constance du covolume, il mit l'équation caractéristique sous la forme:

$$RT = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right),$$

où m représente le volume total des molécules, r un coefficient numérique, $\chi\left(\frac{m}{v}\right)$ une fonction dite fonction des chocs. Cette équation obéit à la loi des états correspondants quelle que soit la fonction χ pourvu seulement qu'elle soit la même pour tous les corps.

Des considérations d'homogénéité d'ordre analogue ont été developpées depuis par NATANSON (Comptes-Rendus, t. CIX, 1889) par CURIE (Archives des Sciences Physiques et Naturelles de Génève t. XXVI, 1891) et par MESLIN (Comptes Rendus, t. CXVI, 1893).

Il en résulte que la loi de correspondance n'exige nullement que l'équation caractéristique soit simple, mais seulement qu'elle ne contienne pas plus de trois constantes spéciales à chaque corps.

Or cette loi s'est montrée à l'épreuve, sinon tout à fait rigoureuse, du moins beaucoup plus exacte qu'aucune des équations caractéristiques $f(p, v, T) = 0$ proposées jusqu'ici. Si donc on la tient pour valable — et on peut le faire avec un haut degré d'approximation — on doit admettre que l'équation caractéristique qui répond à la nature des choses ne renferme pas plus de 3 constantes.

La modification proposée par KAMERLINGH ONNES ne se prête pas au calcul numérique, car la fonction $\chi\left(\frac{m}{v}\right)$ est laissée indéterminée.

Depuis deux ans divers physiciens ont suggéré diverses modifications destinées à mettre l'équation de VAN DER WAALS mieux en harmonie avec les faits sans augmenter le nombre des constantes.

Citons d'abord une étude de REINGANUM [1]). Adoptant pour les pre-

---

[1]) Thèse de Doctorat. Göttingen 1899.

miers termes du développement en série du covolume les valeurs de JAEGER

$$p+\frac{a}{v^2}=RT\left(1+\frac{b}{v}+\frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}\right)$$

il remplace comme celui-ci cette formule par l'expression approchée

$$\left(p+\frac{a'}{v^2}\right)\frac{(v-b')^4}{v^3}=RT.$$

Il envisage ensuite a' et b' comme des fonctions exponentielles du volume et de la température: fonctions compliquées, mais ne renfermant que les 3 constantes a, b, R et dont il détermine la forme générale par des considérations théoriques et les coefficients au moyen des expériences de S. YOUNG sur l'isopentane.

DIETERICI [1]) remarquant que l'équation de VAN DER WAALS donne pour le rapport du volume théorique du fluide à son volume réel au point critique la valeur 2,666.... tandis que les expériences de S. YOUNG indiquent 3,6 à 3,8, a imaginé deux équations qui donnent respectivement les valeurs 3,69 et 3,75. La première

(5) $$p=\frac{RT}{v-b}e^{-\frac{c}{RTv}}$$

est déduite d'une discussion cinétique. La seconde

(6) $$\left(p+\frac{a}{v^{\frac{5}{3}}}\right)(v-b)=RT$$

est préconisée à titre purement empirique.

J'ai proposé moi même divers changements à l'équation de VAN DER WAALS en me plaçant au point de vue des états correspondants. La marche la meilleure m'a paru être de partir du point critique et de considérer directement l'équation sous forme réduite.

Il est une première modification fort simple qui permet de bien représenter, non pas tout le réseau, mais une partie importante; celle qui se rapporte à l'état liquide proprement dit, depuis le point critique jus-

---

[1]) WIEDEMANN'S Annalen. 1899.

qu'au point de fusion. Cette modification consiste à regarder le covolume comme fonction de la température. L'examen des courbes montre en effet que si l'équation de VAN DER WAALS représente bien la compressibilité des liquides au moins jusque sous des pressions égales à 15 fois la pression critique (au delà elle indique une compressibilité moindre que l'expérience), elle représente fort mal leur dilatation. Les isothermes expérimentaux sont beaucoup plus écartés que les isothermes calculés. La figure 3 qu'on trouvera plus loin fait voir que l'isotherme réduit $\theta = 0,5$ est bien au-dessus de l'isotherme expérimental correspondant qui est fourni par les expériences d'AMAGAT sur le sulfure de carbone à 0°.

Mais on fait disparaître ce désaccord, comme le montre la figure pour C^2H^5Cl et CS^2, en admettant que le covolume augmente avec la température et en prenant pour l'équation réduite l'expression

$$\left(\pi + \frac{3}{\upsilon^2}\right) \cdot \left(\upsilon - \frac{\omega}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta,$$

ω variant avec θ comme l'indique le tableau suivant :

θ	1	0,7	0,6	0,5
ω	1	0,890	0,868	0,850.

ω varie rapidement au voisinage du point critique, et moins vite quand on s'en écarte en s'approchant du point de fusion. Pour $\theta > 1$ les expériences sur les gaz très comprimés indiquent de même une variation ralentée quand on s'éloigne du point critique, en sorte que la courbe $\omega = \varphi(\theta)$ paraît avoir un point d'inflexion au voisinage du point critique. La formule empirique

$$\omega = e^{0,475(\theta-1) + 0,300(\theta-1)^2}$$

convient bien pour $\theta < 1$.

J'ai appliqué cette équation à la discussion quantitative du problème de l'association moléculaire chez les liquides. Cette méthode fondée sur l'équation caractéristique est théoriquement la plus satisfaisante de toutes puisque l'on part de l'état gazeux parfait, qui fournit la définition théorique des poids moléculaires et que l'on évalue à partir de là d'une manière ininterrompue la grandeur des écarts du fluide par rapport à cette loi sans s'occuper de son état physique jusque dans la région des gaz très comprimés ou des liquides. Toutefois la discussion

numérique n'est pas sans présenter des difficultés car la variation de la densité qui donne la mesure de la dissociation des gaz, ne donne pas celle de l'association des liquides. Soit un corps normal; son volume liquide, sous de faibles pressions (telles que la pression atmosphérique) et au voisinage de $\theta = 0,5$ (température qui pour la majorité des corps est peu éloignée de la solidification) sera égal d'après l'équation réduite de VAN DER WAALS à $v' = 0,407$. Supposons maintenant que ce corps soit encore normal au point critique, mais que ses molécules soient associées deux à deux au voisinage du point de fusion. Le volume réduit d'après l'équation de VAN DER WAALS sera $v'' = 0,362$. La densité aura donc augmenté seulement de 11 pour 100. (Avec la modification précédente qui regarde le covolume comme fonction de la température ces nombres deviennent $v' = 0,332$, $v'' = 0,304$: la variation de densité est toujours d'environ 10 pour 100). Or comme les écarts observés sur des volumes liquides en des points correspondants pour des corps parfaitement normaux (le sulfure de carbone et l'éther par exemple) atteignent 3 à 4 pour 100, on voit qu'il est impossible de ne pas tenir compte de ces écarts (on trouvera à la fin du présent mémoire quelques indications à ce sujet). Le problème se compliquerait encore si l'on supposait le corps déjà polymérisé au point critique. Cette dernière difficulté se retrouve d'ailleurs dans la méthode la plus souvent employée jusqu'ici pour aborder le problème de l'association moléculaire des liquides, celle des constantes capillaires.

La supposition qui consiste à regarder le covolume comme variable avec la température se prête donc bien à la représentation des isothermes des liquides. Mais elle est insuffisante si l'on envisage dans son ensemble le problème de la recherche de la fonction $\Phi(\pi, v, \theta) = 0$. Elle ne remède en rien à la discordance qui existe entre l'équation de VAN DER WAALS et l'expérience pour la région comprise entre le point critique et les grands volumes gazeux. La confirmation même que l'expérience paraît lui apporter pour les volumes liquides n'est pas absolument concluante. Nous avons admis que le covolume augmente avec la température, mais comme le volume augmente également avec la température, on pourrait aussi bien admettre que le covolume est indépendant de la température mais augmente avec le volume. On est même conduit à préférer cette dernière supposition si l'on envisage les isothermes liquides sous de fortes pressions (les expériences d'AMAGAT sur l'éther s'étendent jusqu'à $\pi = 80$). On y est conduit également si l'on envisage

l'ensemble d'un isotherme, tel que l'isotherme critique. Enfin elle est conforme à l'opinion de tous les théoriciens. Elle conduit, il est vrai, à des calculs assez compliqués, mais le problème de la compressibilité et de la dilatation des fluides n'est pas un problème simple: loin de là. Voici la marche que j'ai suivie.

Considérons l'équation réduite de VAN DER WAALS $\left(\pi+\frac{3}{\upsilon^2}\right)\left(\upsilon-\frac{1}{3}\right)=$ $=\frac{8}{3}\theta$. Les coefficients numériques qui y figurent font ressorter immédiatement deux propriétés importantes des fluides. En premier lieu, sur l'isotherme critique pour $\pi=0$, l'expression $\pi\upsilon$ prend la valeur limite 8/3, soit 2,666... Elle la conserverait au point critique si le fluide suivait la loi de MARIOTTE; comme elle y a la valeur $\pi\upsilon=1$, le coefficient du terme en θ représente *le rapport du volume idéal du gaz à son volume réel au point critique.* En second lieu l'équation réduite montre

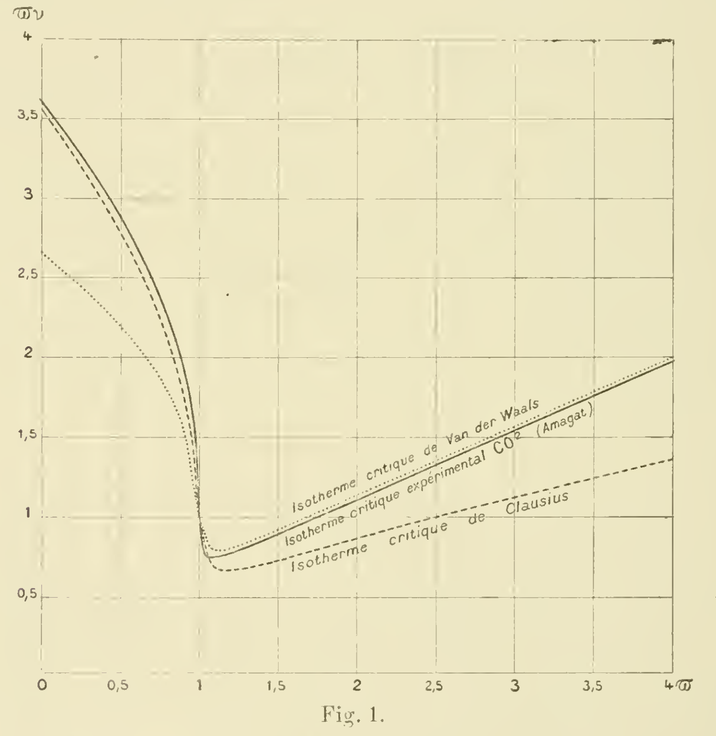


Fig. 1.

que quand θ tend vers zéro ou π vers l'infini, υ tend vers $\frac{1}{3}$, c'est à dire que le *volume minimum du fluide est égal au tiers du volume critique.*

Que donne l'expérience sur ces deux points? Pour le premier coefficient elle indique à peu près 3,6 au lieu de 2,66. Il en résulte que l'équation de VAN DER WAALS représente assez mal la compressibilité du fluide entre la pression atmosphérique et la pression critique, tout au moins au voisinage de la température critique. (Cf. les isothermes critiques de la fig. 1). Nous sommes amenés à introduire une valeur voisine de 3,6 telle que $\frac{32}{9} = 3,55$ dans l'équation réduite. Mais alors elle ne satisfait plus aux relations du point critique: $\Phi(\pi, \upsilon, \theta) = 0$, $\frac{d\pi}{d\upsilon} = 0$, $\frac{d^2\pi}{d\upsilon^2} = 0$. Elle peut y obéir pourtant à condition d'admettre avec CLAUSIUS que la pression interne soit en forme $\frac{1}{(v + n\,b)^2}$. Pour que ce changement n'introduise pas de constante nouvelle, il faut que n soit le même pour tous les corps. En particulier avec $n = 3$ on aboutit à l'équation réduite

$$\left[\pi + \frac{16}{3} \frac{1}{(\upsilon + \frac{1}{3})^2}\right]\left(\upsilon - \frac{1}{9}\right) = \frac{32}{9}\theta$$

Cette nouvelle équation conduit à la valeur limite beaucoup trop faible $\upsilon = \frac{1}{9}$ pour $\theta = 0$ ou $\pi = \infty$. Elle représente donc très mal la compressibilité du fluide pour de fortes pressions (Cf. la figure).

On échapperait à ce nouvel inconvénient si l'on conservait la parenthèse $(\upsilon - \frac{1}{3})$ de VAN DER WAALS tout en faisant égal à 32/9 le coefficient du terme en θ. Pour y arriver il suffit d'admettre que le dénominateur de la pression interne n'est pas un carré parfait, mais un trinôme du 2e degré. On a alors 3 coefficients que l'on détermine par les 3 équations du point critique. On trouve ainsi:

$$\left[\pi + \frac{1}{3} \frac{13^3}{108\,\upsilon^2 + 96\,\upsilon - 35}\right]\left(\upsilon - \frac{1}{3}\right) = \frac{32}{9}\theta$$

Cette équation représente aussi bien que celle de CLAUSIUS la région des grands volumes gazeux sur l'isotherme critique et aussi bien que celle de VAN DER WAALS la région des fortes pressions.

Toutefois cette dernière même indique une compressibilité trop faible dès que l'on dépasse $p = 15\,p_c$ soit pour les liquides, soit pour les gaz

même permanents (air, azote, etc.). Nous sommes amenés à examiner de plus près le facteur $v - \frac{1}{3}$ du premier membre de l'équation réduite que nous avons conservé jusqu'ici.

L'expérience indique bien que lorsqu'on abaisse la température d'un fluide ou lorsqu'on augmente de plus en plus la pression exercée sur lui, son volume diminue, et paraît tendre vers une limite fixée.

Mais cette limite dans les deux cas semble notablement plus basse que le tiers du volume critique. MATHIAS a remarqué que le volume d'un grand nombre de liquides est déjà reduit au point de solidification c'est à dire bien avant le zéro absolu au tiers du volume critique; pour plusieurs d'entre eux dont la température réduite de solidification est particulièrement basse, (chlorures d'étain et de carbon, etc.), le volume liquide est déjà plus petit que le tiers du volume critique.

Une conclusion analogue se dégage des observations sur les gaz ou les liquides très comprimés. Entre 2500 et 3000 atmosphères on trouve les valeurs 0,283 pour l'air à 0°; 0,272 pour l'ether à 0°; 0,270 pour le sulfure de carbone à 0°: toutes valeurs inférieures à la valeur limite 0,333 indiquée par la formule de VAN DER WAALS.

Pour calculer le volume minimum on peut extrapoler jusqu'à $\pi = \infty$ les formules de compressibilité des liquides, ou jusqu'à $T = 0$ les formules de dilatation. Plusieurs physiciens parmi lesquels je citerai GULDBERG et DE HEEN ont suivi cette voie. La méthode la plus sûre est celle qui s'appuie sur la loi du diamètre rectiligne de MATHIAS. On trouve ainsi que pour des corps très variées, la valeur limite de v est sensiblement la même et voisine de 0,26.

Nous sommes amenés par là à remplacer dans l'équation reduite le facteur $(v - \frac{1}{3})$ par une expression plus compliquée, tenant compte de la variation du covolume avec le volume, se confondant avec la précédente pour $v = 1$ et conduisant à une valeur limite voisine de $v = 0,26$ pour $\pi = \infty$. Nous poserons donc:

$$(7) \qquad \left(\pi + \frac{l}{v^2 + 2mv + n}\right)\left(v - \frac{1}{A + Bv}\right) = C\theta$$

Si l'on adopte la valeur limite $v = 0,2685$ de l'anhydride carbonique, on a $A = 2,735$, $B = 3,775$. D'ailleurs pour ce corps $C = 3,61$. Ceci posé, l, m, n se calculeront comme précédemment au moyen de 3 équations du point critique. Remarquons que l devra ensuite être regardé

comme une fonction de la température qu'on déterminera de manière à satisfaire à certaines conditions qu'on trouvera plus loin.

Une telle forme d'équation réduite se prête assez bien à représenter l'ensemble du réseau expérimental. Toutefois elle offre comme la plupart de celles où le covolume est regardé comme variable avec le volume l'inconvénient d'être d'un degré supérieur au troisième.

IV. MÉTHODE ADOPTÉ POUR COMPARER LES FORMULES ET L'EXPÉRIENCE. DIAGRAMMES DES ÉCARTS À LA LOI DE MARIOTTE ET À LA LOI D'AVOGADRO.

Telles sont les principales équations caractéristiques à 3 constantes proposées jusqu'ici. Il importe de les discuter au moyen des résultats expérimentaux.

La comparaison la plus complète consisterait évidemment à calculer par points un réseau théorique et à le comparer avec le réseau expérimental réduit. C'est ce qu'ont fait Raveau et Reinganum qui ont confronté, le premier l'équation de van der Waals, le second sa nouvelle équation avec les réseaux de l'anhydride carbonique (Amagat) et de l'isopentane (S. Young). Ces deux comparaisons portent sur le voisinage du point critique et n'embrassent qu'un intervalle de température assez limité (de 0,85 T_c à 1,6 T_c). Quant aux pressions les calculs de Raveau s'étendent jusqu'aux pressions élevées ; ceux de Reinganum ne dépassent pas les pressions moyennes.

On pourrait évidemment étendre cette méthode et raccorder les réseaux de corps divers en employant les coordonnées réduites. Une telle comparaison exigerait des calculs très laborieux, sans parler de la difficulté provenant de l'incertitude des constantes critiques.

J'indiquera ici les grandes lignes d'une méthode qui permet de se faire une idée d'ensemble du réseau tout en exigeant des calculs moins longs.

Cette méthode repose sur l'emploi de deux diagrammes tracés avec des coordonnées spéciales.

1°. Diagramme des écarts à la loi de Mariotte : c'est l'ensemble des isothermes tracés avec les variables pv et p ;

2°. Diagramme des écarts à la loi d'Avogadro. C'est l'ensemble des isobares tracés avec les variables $\frac{pv}{T}$ et T.

1° *Diagramme des écarts à la loi de* Mariotte :

Portons en ordonnées les valeurs du produit pv, en abcisses les valeurs de p et construisons le réseau des isothermes. Si le fluide suivait la loi de Mariotte, on obtiendrait une série de droites équidistantes parallèles à l'axe des abcisses. La réalité donne un aspect différent et bien connu des physiciens car ce mode de représentation est celui qu'a adopté Amagat.

Considérons l'isotherme critique de CO^2 (figure 1) et adoptons les coordonnées réduites. L'ordonnée à l'origine a la valeur 3,61 ; puis la courbe s'abaisse quand la pression croit, passe par le point critique, continue à descendre jusqu'à un point ou pv est minimum (en ce point le gaz suit la loi de Mariotte) et se relève ensuite.

Les isothermes suivants répondant à des températures croissantes ont la même forme générale; le minimum de pv croit d'abord avec la pression, puis à partir de la température $T = 1{,}5\ T_c$ il rétrograde, et finit par répondre à une pression nulle pour la température $T = 2{,}98\ T_c$. Au dessus de cette température le gaz est, même pour de faibles pressions, moins compressible que n'indique la loi de Mariotte. Tel serait le cas de CO^2 au dessus de 636° C; tel est le cas de l'hydrogène dès la température ordinaire.

Le lieu du minimum de pv est une parabole. Une parallèle à l'axe des ordonnées la coupe en général en 2 points ou en aucun. Il y a donc, sous une pression donnée, deux températures ou aucune où le gaz suit la loi de Mariotte.

Cette *parabole des ordonnées minima* divise le plan en deux régions : la région de gauche où le gaz est plus compressible que n'indique la loi de Mariotte, la région de droite où il est moins compressible. L'allure générale des isothermes est beaucoup plus simple dans cette région de droite ; ils n'y diffèrent pas beaucoup de lignes droites à peu près parallèles. Cette région comprend d'ailleurs la zone des fortes densités (gaz très comprimés, liquides) aussi bien que celle des hautes températures réduites : et il est curieux que la forme des isothermes de l'hydrogène rappelle celle des liquides. Tous ces faits ont été mis en lumière par Amagat.

L'équation de van der Waals permet de prévoir cette allure générale du phénomène. Soit l'équation réduite

$$\left(\pi + \frac{3}{\upsilon^2}\right)\left(\upsilon - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta$$

Posons $\Phi = \pi\upsilon$. L'équation devient

$$3\Phi^3 - (\pi + 8\theta)\Phi^2 + 9\pi\Phi - 3\pi^2 = 0.$$

Traçons l'isotherme critique: l'ordonnée à l'origine a la valeur $8/3 = 2{,}666$; l'isotherme baisse, passe par le point critique, atteint un minimum et se relève en suivant fidèlement l'isotherme expérimental réduit (fig. 1).

Nous obtiendrons le lieu des ordonnées minima [1]) en posant $\frac{d\Phi}{d\pi} = 0$. C'est la parabole

$$\pi = \Phi\frac{9 - \Phi}{6}.$$

Deux points surtout sont intéressants sur cette parabole:

1° le sommet (point de rétrogradation du minimum de pv),

2° l'intersection avec l'axe des ordonnées (point où le gaz suit la loi de Mariotte sous de faibles pressions).

Les coordonnées du sommet sont:

$$\pi = \frac{27}{8} = 3{,}375 \qquad \upsilon = \frac{4}{3} = 1{,}333\ldots \qquad \theta = \frac{3^5}{2^7} = \frac{243}{128} = 1{,}898$$

En ce point on a $\pi v = \frac{9}{2} = 4{,}5$. Et comme sur ce même isotherme la valeur de $\pi\upsilon$ à l'origine c'est à dire sous une pression infiniment faible est égale à $\left(\frac{3}{2}\right)^4 = \frac{81}{16} = 5{,}06$, on en conclut qu'en ce point le rapport du volume idéal (volume qu'aurait le fluide s'il suivait les lois des gaz parfaits) au volume réel est égale à $\frac{9}{8} = 1{,}125$.

[1]) Au point de vue analytique il est intéressant de signaler le lieu des maxima et minima de π qui s'obtient en posant $\frac{d\pi}{d\Phi} = 0$. C'est une hyperbole qui a pour sommet le point critique et qui possède en ce point une tangente verticale, commune avec l'isotherme critique. Mais ses points n'ont pas de réalité physique, car ils se trouvent sur la portion instable des isothermes prévue par la théorie.

Si l'on veut obtenir le lien des ordonnées minima avec les variables ordininaires π, υ, θ on trouve :

$$\theta = \frac{27}{8}\left(\frac{\upsilon - \frac{1}{3}}{\upsilon}\right)^2, \quad \pi = \frac{3}{\upsilon^2}(3\,\upsilon - 2),$$

$$\pi = 27\left(1 - \sqrt{\frac{8}{27}\theta}\right)\left(2\sqrt{\frac{8}{27}\theta} - 1\right).$$

Désignons par p_a, v_a, T_a les coordonnées du sommet de la parabole, on peut évidemment adopter comme variables réduites $\mathbf{L} = p : p$, $\mathbf{V} = v : v_a$ $\mathbf{T} = T : T_a$. L'équation de VAN DER WAALS prend alors la forme réduite

$$\left(\mathbf{L} + \frac{1}{2\,\mathbf{V}^2}\right)\left(\mathbf{V} - \frac{1}{4}\right) = \frac{9}{8}\mathbf{T}.$$

Quant au point d'intersection de la parabole avec l'axe des abcisses, il a pour coordonnées :

$$\theta = \frac{27}{8} = 3{,}375, \quad \pi = 0, \quad \upsilon = \infty.$$

Examinons maintenant ce que donne l'expérience pour ces deux points.

Le point de rétrogradation du minimum de pv se trouve compris dans les réseaux d'AMAGAT sur l'anhydride carbonique et l'éthylène et dans celui de WITKOWSKI sur l'air. J'ai trouvé par interpolation les valeurs suivantes pour p, T et pv (en posant $pv = 1$ à $0°$ C et 1 atm)

CO^2	257 atm.	183° C.	1,37
C^2H^4	186 atm.	157° C.	1,32.

Pour l'air WITKOWSKI donne les valeurs :

air 124 atm. — 75° C.
et l'on a $pv = 0{,}57$.

On trouve d'ailleurs les valeurs suivantes des produits pv à l'origine des trois isothermes précédents (ces valeurs sont données par les rapports des températures absolues ci-dessus à la température 273° abs) :

1,67 pour CO^2; 1,19 pour C^2H^4; 0,725 pour l'air.

J'admettrai les valeurs critiques p_c, T_c, d suivantes:

CO^2	72,9 atm.	31°,3 C.	0,464.
C^2H^4	51 atm.	9° C.	0,212.
air	39 atm.	—141° C.	0,344.

Les densités critiques se rapportent à l'eau. Les données relatives à l'air sont moins certaines que les autres; il est possible que la pression 39 atm. soit un peu forte. La densité critique 0,344 est celle qui se déduit des derniers mesures de densités liquides de LADENBURG et KRUGEL par la règle du diamètre rectiligne.

On déduit de ces nombres des valeurs réduites assez voisines les unes des autres:

	π	θ	v	$\frac{\pi_1 v_1}{\pi_0 v_0}$
CO^2	3,52	1,50	1,25	1,22
C^2H^4	3,65	1,52	1,20	1,19
Air	3,18	1,50	1,22	1,27.

Cherchons maintenant les coordonnées du point où le gaz suit *la loi de* MARIOTTE *sous de faibles pressions*. DE HEEN et DWELSHAUVERS-DERY (Bulletin de l'Académie de Bruxelles 1894) ont trouvé que la parabole des ordonnées minima de CO^2 telle qu'elle résulte des expériences d'AMAGAT coupe l'axe des pressions à la température $t = 636°$ C. c'est à dire à la température réduite $\theta = \dfrac{273 + 636}{273 + 31} = 2{,}98$.

D'autre part LEDUC a determiné en collaboration avec SACERDOTE les coefficients d'écart à la loi de MARIOTTE sur des gaz à points critiques très variés, et il a construit la courbe de ces écarts (pris à des pressions correspondantes) en fonction des températures critiques. Il en a conclu qu'un gaz de point critique égal à — 180° C. suivrait la loi de MARIOTTE sous une faible pression à 0° C, c'est à dire à la température réduite $\theta = 2{,}93$. Ce nombre s'accorde bien avec le précédent.

Enfin nous mentionnerons sur le réseau théorique (pv, p) donné par l'équation de VAN DER WAALS un troisième point remarquable. Examinons les valeurs des coefficients angulaires à l'origine des isothermes à des températures croissantes. Dans le voisinage du point critique le coefficient est négatif; il diminue en valeur absolue, il s'annule pour

$T = \frac{27}{8} T_c$; au-dessus il devient positif (cas de l'hydrogène à la température ordinaire); il augmente, passe par un maximum, puis diminue. La température du maximum est $T = \frac{27}{4} T_c$. Il n'existe pas d'expériences permettant de la fixer par cette méthode directe, mais on peut la fixer indirectement au moyen du phénomène de JOULE et KELVIN comme nous le verrons plus loin.

2°. *Diagrammes des écarts à la loi d'*AVOGADRO-AMPÈRE.

Traçons un réseau d'isobares ou courbes d'égale pression en portant en ordonnées les valeurs de $\frac{pv}{T}$, en abcisses les valeurs de T. Si le fluide suivait la loi d'AVOGADRO-AMPÈRE on aurait $\frac{pv}{T} = R$, c'est à dire une parallèle à l'axe des abcisses.

En réalité on obtient des courbes plus compliquées dont l'allure est bien celle qu'indique l'équation de VAN DER WAALS.

Posons $\psi = \frac{\pi v}{\theta}$, cette équation prend la forme:

$$3\theta^3\psi^3 - (\pi + 8\theta)\theta^2\psi^2 + 9\pi\theta\psi - 3\pi^2 = 0.$$

Si la loi d'AVOGADRO-AMPÈRE était rigoureuse, comme on a sur l'isotherme critique sous une pression infiniment faible $\psi = 8/3$, le réseau se réduirait à la parallèle $\psi = 8/3$ à l'axe des abcisses.

Le réseau des isobares offre en réalité l'aspect de la figure 2. Les ordonnées ont été prises égales à $\frac{3}{8}\psi$ sur cette figure qui a été tracée spécialement en vue de la discussion des poids moléculaires des corps à l'état liquide ou gazeux. Soit une isobare répondant à une pression $\pi_1 < 1$. Une parallèle à l'axe ψ répondant à la température $\theta_1 < 1$ la coupe en 3 points. Soit une autre isobare $\pi_1 < \pi_2 < 1$. Coupons la par la droite $\theta_1 < \theta_2 < 1$. Les 3 points d'intersection se rapprochent. Enfin la droite $\theta = 1$ coupe l'isobare $\pi = 1$ en 3 points d'intersection confondus: l'isobare admet un point d'inflexion avec tangente verticale. Effectivement en faisant dans l'équation donnée plus haut $\theta = 1$, $\pi = 1$, elle se réduit à $(\psi - 1)^3 = 0$.

Une discussion analogue montre que l'isobare $\pi = 9$ admet un point d'inflexion avec tangente horizontale à la température $\theta = 3$. En faisant

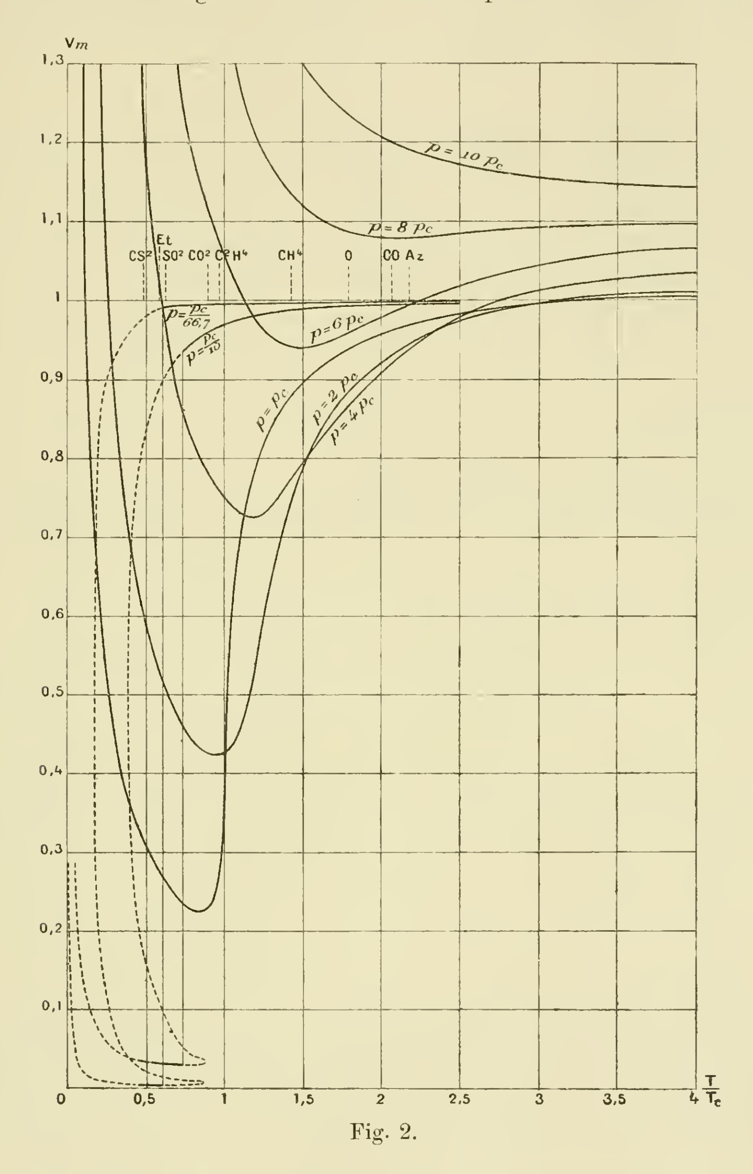


Fig. 2.

dans l'équation donnée plus haut $\psi = 3$, $\pi = 9$ elle se réduit à $(\theta - 3)^3 = 0$.

Deux lieux géométriques méritent d'être signalés: ceux que l'on obtient en posant

$$\frac{d\theta}{d\psi} = 0 \text{ et } \frac{d\psi}{d\theta} = 0.$$

Le lieu des valeurs minima et maxima [1]) de θ est une courbe aplatie dont le sommet est le point critique. En ce point la courbe admet une tangente verticale qui lui est commune avec l'isobare critique. — Cette courbe n'a pas de réalité physique, tous ses points appartenant aux portions instables des isobares.

La courbe des valeurs maxima et minima de ψ a pour équation:

$$(3\psi - 8)[\psi^2\theta^2 + 18(\psi - 6)\theta + 81] = 0.$$

Les coordonnées de son sommet sont comme on vient de le voir $\psi = 3$, $\theta = 3$, $\pi = 9$. Par suite $\upsilon = 1$.

Si l'on veut obtenir ce lieu géométrique avec les variables habituelles, on trouve:

$$\theta = \frac{27}{4}\left(\frac{\upsilon - \frac{1}{3}}{\upsilon}\right)^2, \qquad \pi = \frac{9}{\upsilon^2}(2\upsilon - 1),$$

$$\pi = 27\left(1 - \sqrt{\frac{4}{27}\theta}\right)\left(3\sqrt{\frac{4}{27}\theta} - 1\right).$$

La première de ces équations ne diffère de celle qui a été obtenue pour le lieu des ordonnées minima que par la substitution du facteur $\frac{27}{4}$ à $\frac{27}{8}$.

Désignons par p_b, v_b, T_b les coordonnées du sommet de la courbe.

---

[1]) Le mode de représentation habituel (isothermes avec les coordonnées, p, v,) ne fait ressortir qu'un point remarquable sur le réseau: le point critique. Le 1er mode de représentation étudié ici (isothermes avec les coordonnées pv, p) en fait ressortir deux: le point critique et le point de rétrogradation du minimum de pv. Le second mode (isobares avec les coordonnées $\frac{pv}{T}$ et T) en font ressortir deux également, dont un est le point critique. Tous les systèmes de coordonnées font bien voir l'importance du point critique mais il apparaît dans chacun d'eux comme le sommet de courbes physiquement irréalisables.

En adoptant les coordonnées réduites: $\Pi = p : p_b$, $\Upsilon = v : v_b$, $\Theta = T : T_b$ l'équation de VAN DER WAALS prend la forme

$$\left(\Pi + \frac{1}{3\,\Upsilon^2}\right)\left(\Upsilon - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{9}\Theta.$$

Il est un second point à signaler sur le réseau (ψ, θ). C'est celui où la courbe des maxima et minima coupe la parallèle $\psi = 8/3$ à l'axe des abcisses. Les coordonnées de ce point sont $\theta = 26/4$, $\pi = 0$, $v = \infty$.

Le système de coordonnées adopté ici permet de discuter certains problèmes physiques: tels que le poids moléculaire des fluides, la thermométrie à pression constante, la variation de l'effet JOULE-KELVIN. Le second point signalé plus haut représente l'inversion de l'effet JOULE-KELVIN (sous de faibles pressions: c'est à dire celui à partir duquel les gaz qui traversent une paroi poreuse dans les conditions de l'expérience des physiciens anglais se réchauffent comme fait l'hydrogène dès la température ordinaire. Quant au sommet de la courbe du minimum de ψ, on peut convenir de le désigner sous le nom de point de rétrogradation du phénomène JOULE-KELVIN.

Ici encore l'expérience confirme les prévisions tirées de l'équation de VAN DER WAALS. En traçant les isobares expérimentaux avec les coordonnées pv/T et T on trouve bien le point d'inflexion indiqué par la théorie.

AMAGAT a publié en 1881 (Annales de Chimie t. XXII) une série de mesures sur l'azote entre 0° et 100°. Les températures sont espacées de 20° environ et les pressions de 20 m. de mercure. La forme des courbes est d'ailleurs telle que la température du point d'inflexion est plus difficile à fixer que la pression. On trouve 408 atm. et 30° C, ce qui donne (en admettant $p_c = 34$ atm.; $t_c = -146°$ C.), $p_b = 12\,p_c$ $T_b = 2{,}4\,T_c$.

On a d'ailleurs en ce point $p_b v_b = 364$ (l'unité de volume n'est pas donnée par AMAGAT, mais on trouve sans difficulté $pv = 262$ à 0° et 1 atm.). La valeur de pv répondant à une pression très faible sur ce même isotherme est 291. Le rapport du volume idéal au volume réel est égal à $291 : 364 = 0{,}800$. Enfin si l'on admet $d_c = 0{,}333$ (densité calculée par la règle du diamètre, Comptes-Rendus 12 mars 1900), on en tire $v_b = 0{,}904\,v_c$.

Une seconde série d'expériences sur l'azote fut publiée par AMAGAT en 1893. Elle ne contient que les trois isothermes de 0°, 99°,5 et

199°,5 et ne suffit pas pour fixer T_b. Elle donne pour p_b une valeur sensiblement plus basse que la précédente, à savoir $p_b = 375$ atm. $= 11,0\, p_c$. Si l'on conserve la valeur $t_b = 30$ C., on a $p_b\, v_b = 1,37$ (sachant que $pv = 1$ à 0° et 1 atm.). Comme on a à 30° et 1 atm. $pv = 1,11$, il en résulte pour le rapport du volume idéal au volume réel la valeur 0,803. Enfin on a $v_b = 1,02\, v_c$.

Des expériences analogues sur l'air donnent $p_b = 400$ atm. $= 10,25\, p_c$ Les données expérimentales [1] (isothermes de 0°, 100° et 200°) ne suffisent pas à fixer T_b.

La série sur l'oxygène ne contient également pas les 3 isothermes précédents, mais la forme des courbes permet de fixer non seulement $p_b = 575$ atm. $= 11,5\, p_c$ mais encore $t_b = 100°$ environ (d'où $T_b = 2,4\ T_c$). Le rapport du volume idéal au volume réel est égal à $\frac{136}{169} = 0,807$, et sachant que $d_c = 0,429$ on en conclut $v_b = 0,885\, v_c$.

Dans tous les cas la valeur expérimentale de p_b est plus forte que la valeur théorique et la valeur de T_b plus faible. Quant à la densité elle paraît, au degré de précision des expériences et des calculs, être égale, comme veut la théorie, à la densité critique.

Reste le second point remarquable signalé sur le réseau des isobares: le point d'inversion de l'effet JOULE-KELVIN sous de faibles pressions. Les formules calculées par ROSE-INNES (Philos. Mag. LXLV, 1898) pour représenter les expériences des physiciens anglais donnent les valeurs + 360° C. pour l'air et — 79° pour l'hydrogène, qui répondent (en admettant $t_c = -141°$ pour l'air et $t_c = -234°$ pour l'hydrogène) aux températures réduites 4,8 et 5,0.

Le tableau suivant résume l'ensemble de la discussion.

[1]) Le matériel expérimental pour fixer la position des deux points de rétrogradation du minium de pv et du phénomène JOULE-KELVIN est évidemment très restreint. Il serait à désirer que l'on possédait pour ces deux points, comme pour le point critique, des expériences faites avec des valeurs plus rapprochées de la pression et de la température et partant sur des corps variés.

	θ		π		v		Rapport du volume idéal au vol. réel	
	v. d. Waals	expérience	v. d. Waals	expérience	v. d. Waals	expérience	v. d. Waals	expérience
1° Point critique......	1	1	1	1	1	1	2,666	3,6 à 3,8
2° Point de rétrogradat. du minimum de pv	1,898	1,50	3,375	3,2à3,6	1,1333	1,20à1,25	1,125	1,19à1,27
3° Point de rétrogradation de l'effet Joule-Kelvin	3	2,4	9	10à12	1	0,9 à 1,0	0,888	0,80
4° Point où le gaz suit la loi de Mariotte sous de faibles pressions	3,375	2,93à2,98	0	0	∞	∞	1	1
5° Point d'inversion de l'effet Joule-Kelvin sous de faibles pressions	6,750	4,8 à 5,0	0	0	∞	∞	1	1

Equation réduite de van der Waals en prenant pour unités :

1°. les coordonnées du point critique $\left(\pi + \frac{3}{v^2}\right)\left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta$

2°. les coordonnées du point de rétrogradation du minimum de pv $\left(\mathbf{P} + \frac{1}{2\mathbf{V}^2}\right)\left(\mathbf{V} - \frac{1}{4}\right) = \frac{9}{8}\mathbf{T}$

3°. les coordonées du point de rétrogradation de l'effet Joule-Kelvin $\left(\Pi + \frac{1}{3\Upsilon^2}\right)\left(\Upsilon - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{9}\Theta.$

Parmi les conséquences d'ensemble qui se dégagent de ce tableau, je relèverai spécialement celles qui ressortent du rapprochement des deux premières et des deux dernières colonnes.

1° Toutes les températures indiquées par l'équation de van der Waals

pour les phénomènes physiques considérés sont supérieures à celles que révèle l'expérience.

Cette constatation est en faveur de l'opinion qui regarde l'attraction spécifique moléculaire comme une fonction décroissante de la température.

2° La variation du produit pv entre les faibles pressions et les pressions répondant aux phénomènes considérés est toujours plus faible que celle qu'indique l'expérience.

Cette constatation milite en faveur du remplacement du terme a/v^2 (pression interne) par une expression de forme

$$\frac{a}{v^2 + 2Abv + Bb^2}.$$

La manière dont l'équation de VAN DER WAALS répond à l'ensemble des phénomènes n'en est pas moins des plus remarquables. Et sa supériorité sur maintes des modifications empiriques (telles que celles de CLAUSIUS) proposées pour l'améliorer, ressort du fait que ces modifications en rapprochant la formule de l'expérience sur de faibles portions du réseau, l'en écartent complètement dans les parties éloignées.

V. DISCUSSION SOMMAIRE DE QUELQUES ÉQUATIONS CARACTÉRISTIQUES.

Pour discuter les diverses équations caractéristiques à 3 constantes, il conviendrait de procéder comme je l'ai fait dans les pages précédents pour celle de VAN DER WAALS et de dresser pour chacune d'elles un tableau analogue. Cette comparaison m'entraînerait trop loin : aussi me contenterai-je des indications suivantes.

On a vu plus haut la comparaison de l'isotherme critique réduit de l'anhydride carbonique avec les isothermes critiques de VAN DER WAALS et de CLAUSIUS. Il en résulte que la modification proposée par CLAUSIUS a pour effet de faire basculer l'isotherme autour du point critique. Elle ne rétablit la concordance avec l'expérience pour les faibles et moyennes pressions qu'en la détruisant pour les fortes pressions.

On s'explique ainsi la faveur qu'a rencontrée l'équation de CLAUSIUS: envisagée à un point de vue purement empirique, sa forme se prête mieux à la représentation des résultats obtenus pour les gaz sous des

pressions inférieures à la pression critique que celle de VAN DER WAALS. Elle permettrait plus facilement par exemple, si l'on voulait utiliser simplement les constantes critiques p_c et T_c, de figurer la variation par la température des coefficients d'écart à la loi de MARIOTTE au voisinage de la pression atmosphérique: question dont dépend la détermination exacte des poids moléculaires des gaz au moyen de leur densité. En revanche pour toutes les questions relatives aux gaz très comprimés et aux liquides la formule de VAN DER WAALS convient mieux.

Une remarque analogue à celle qui vient d'être faite sur l'équation de CLAUSIUS s'applique à l'équation (5) de DIETERICI. Sa forme réduite est

$$\pi = \frac{e^{2} \theta^{-\frac{2}{v\theta}}}{2v-1}.$$

Elle convient pour les faibles pressions, mais est en défaut dès qu'on dépasse la pression critique, puisqu'elle conduit à $v = 0{,}5$ pour $\pi = \infty$.

La seconde équation de DIETERICI est meilleure. Sa forme réduite est

$$\left(\pi + \frac{4}{v^{\frac{5}{3}}}\right)\left(v - \frac{1}{4}\right) = \frac{15}{4}\theta.$$

La valeur $15/4 = 3{,}75$ se rapproche de la valeur expérimentale 3,6 à 3,8 et l'isotherme critique calculé suit assez bien l'isotherme expérimental jusqu'à la pression critique. Quand on la dépasse, il le suit d'abord moins bien que celui de VAN DER WAALS, le facteur $v - \frac{1}{4}$ convenant moins bien que le facteur $v - 1/3$ dans cette région; mais pour de très fortes pressions ou de basses températures il redevient préférable.

Je n'examinerai pas l'équation de REINGANUM; elle est tellement compliquée qu'il est impossible de la mettre sous la forme réduite. Quelques calculs que j'ai faits m'ont paru indiquer qu'au voisinage de $\theta = 0{,}5$ c'est à dire dans les conditions habituelles de mesures sur les liquides, les divergences avec l'expérience sont déjà notables. Il m'a paru en être de même sous les fortes pressions de l'ordre de 50 à 80 pc.

Passons maintenant à l'examen des modification d'ordre théorique proposées par H. A. LORENTZ, VAN DER WAALS lui-même, JAEGER, BOLTZMAN, etc. Leur caractère commun est de ne pas arriver à mettre en évidence le covolume comme l'expérience semble l'imposer et de l'introduire seulement à titre d'approximation.

Si l'on adopte le développement en série (2), l'équation réduite avec la valeur $\alpha_1 = 5/8$ de Jaeger et Boltzmann devient :

$$\pi + \frac{5,191}{v^2} = \frac{3\theta}{v}\left(1 + \frac{0,7303}{v} + \frac{0,3333}{v^2}\right).$$

et avec la valeur $\alpha_1 = 15/32$ de van der Waals

$$\pi + \frac{5,530}{v^2} = \frac{3\theta}{v}\left(1 + \frac{0,8433}{v} + \frac{0,3333}{v^2}\right).$$

Ces équations ne représentent guère mieux que celle de van der Waals la portion de l'isotherme critique comprise entre $\pi = 0$ et

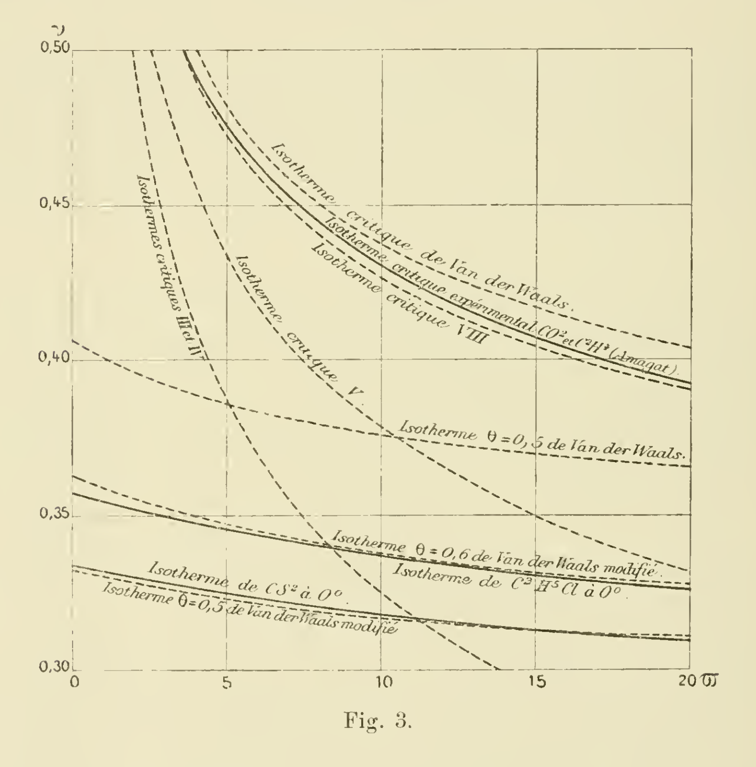


Fig. 3.

$\pi = 1$, et elles représentent beaucoup plus mal la portion qui correspond aux pressions plus fortes (courbes ponctuées III et IV de la figure 3).

Il en est de même de l'isotherme critique V qui résulte de l'équation

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-\frac{b}{3}\right)=RT\left(1+\frac{2}{3}\frac{b}{v}+\frac{7}{24}\frac{b^2}{v^2}\right)$$

dont Boltzmann a calculé les coefficients d'après la théorie cinétique pour améliorer la formule de van der Waals (Vorlesungen über Gastheorie, t. II, p. 153. 1898).

En admettant le développement en série du covolume de van der Waals avec les valeurs $\beta_1 = 17/32$, $\beta_2 = 0,0958$ l'équation réduite devient

$$\left(\pi+\frac{1,351}{\upsilon^2}\right)\left[\upsilon-2,01\left(1-\frac{1,0677}{\upsilon}+\frac{0,3870}{\upsilon^2}\right)\right]=0,841\,\theta.$$

Cette équation conduit pour les deux portions de l'isotherme critique à des conclusions inadmissibles: à savoir qu'entre la pression atmosphérique et la pression critique le gaz serait moins compressible que n'indique la loi de Mariotte; et que les plus fortes pressions ne pourraient amener son volume au-dessous des six dixièmes du volume critique.

Cette discordance ne prouve d'ailleurs rien contre la légitimité du développement en série, car il est possible qu'avec un plus grand nombre de termes on obtient un meilleur résultat. Mais elle montre que l'intérêt de ces calculs est d'ordre théorique, et qu'il ne sont pas susceptibles d'être utilisés pour le problème pratique que j'envisage en ce moment.

Enfin je dirai quelques mots du second ordre de modifications introduites par Clausius, qui fait varier la pression interne avec la température.

Pour représenter les résultats d'Andrews sur l'anhydride carbonique, Clausius a posé $f(T) = a/T$. Cette forme convient en effet au voisinage du point critique. C'est ce qui ressort de la remarque suivante. Si l'on construit les courbes de tension de vapeur, l'équation de van der Waals donne au voisinage du point critique $\frac{d\pi}{d\theta} = 4$ tandis que l'expérience sur des corps variés (Stoletow, Journal de Physique, t. I, 1882) donne $\frac{d\pi}{d\theta} = 7$.

Or Raveau a remarqué (Société de Physique, 17 février 1893) que si l'on admet l'équation $\left(p+\frac{a}{T^k v^2}\right)(v-b) = RT$, on a $\frac{d\pi}{d\theta} = 4 + 3k$.

Il en résulte bien $k = 1$, mais dès qu'on s'écarte du point critique la variation de a est moins rapide. En voici une preuve. La formule de van der Waals indique pour la température à laquelle un gaz suit la loi de Mariotte sous de faibles pressions la valeur trop forte $\theta = 3{,}37$. Pour trouver la valeur expérimentale 2,93, il faudrait dans l'équation donnée quelques lignes plus haut poser $k = 0{,}13$. Si l'on admet $k = 1$ on trouve la valeur beaucoup trop basse 1,84 qui conduirait à admettre que l'azote, l'oxyde de carbon, l'air sont déjà à 0° dans le même état que l'hydrogène, je veux dire moins compressibles que n'indique la loi de Mariotte. L'exposant $k = 1$ ne convient donc plus en dehors de la région critique.

Il existe d'ailleurs diverses méthodes qui peuvent donner au moins d'une manière approchée la variation de a avec T. La plus simple est celle de van der Waals et Bakker sur les chaleurs internes d'évaporation. M. Mathias qui l'a employée, a reconnu ainsi, [séances de la Société de Physique de Paris, 21 Avril 1900], que la courbe $a = f(T)$ paraît avoir un point d'inflexion dans la région critique.

Une autre méthode approchée que j'ai employée consiste à étudier dans un grand intervalle de température le coefficient d'écart à la loi de Mariotte au voisinage de la pression atmosphérique. On constate également que la variation de a se ralentit quand on s'écarte du point critique.

Je terminerai par la remarque suivante. L'emploi des coordonnées pv et p se prête particulièrement à la discussion de la fonction $f(p, v, T)$, si on la suppose mise sous la forme $(p + P)(v - V) =$ const. Dans l'intérieur de la parabole des ordonnées minima le terme P (pression interne) joue un rôle prépondérant: Clausius dont les expériences ont porté surtout sur cette région, s'est trouvé ainsi amené à en modifier l'expression, en remplaçant a/v^2 par $a/(v + d)^2$, en y introduisant un facteur de température, etc. Considère-t-on au contraire la partie du plan extérieure à cette parabole (zone de l'hydrogène et des liquides), l'équation se rapproche de la forme $p(v - b) =$ const., le covolume y joue un rôle plus important que la pression interne et l'on est conduit à le regarder comme variable avec le volume, à le faire dépendre de la température, etc.

VI. LES ÉCARTS À LA LOI DES ÉTATS CORRESPONDANTS.

On a supposé dans ce qui précède que la loi des états correspondants est rigoureuse. L'examen des expériences — de celles d'AMAGAT et de SIDNEY YOUNG principalement — ne permet de l'admettre qu'à titre d'approximation. A mon avis pourtant (Comptes Rendus 12 mars et 16 juillet 1900) une discussion attentive montre que la loi est exacte moyennant deux modifications simples.

1° Il faut compter les volumes non pas à partir de zéro, mais à partir du volume minimum du fluide ou covolume. Cette dernière manière de faire est la plus satisfaisante des deux pour l'esprit comme l'a très bien fait remarquer RAVEAU (Journal de Physique, t. VI, 1897). Ce volume minimum s'obtient par la règle du diamètre de MATHIAS; et les moindres variations du volume minimum réduit se reflètent dans les écarts à la loi de correspondance tels que les a calculés avec beaucoup de minution Mme. K. MEYER d'après les données de S. YOUNG (Zeitschrift für Physik. Chem. février 1900).

2° L'expérience paraît indiquer également qu'il faudrait compter les températures à partir d'une température minimum T_m spéciale à chaque corps. Ce nouveau changement de zéro est moins explicable que le précédent; le sens physique de T_m nous échappe, et je n'ai réussi à trouver qu'une méthode indirecte pour en calculer la valeur: cependant comme les résultats en concordent bien avec ceux que Mme. MEYER obtient par une voie toute différente, on peut accepter ce changement de zéro à titre empirique.

Il résulte de là que l'équation caractéristique doit contenir 5 constantes au lieu de 3. En quelle mesure cette constatation modifie-t-elle nos spéculations antérieures?

On pourrait en premier lieu adopter les variables auxiliaires $u = v - v_m$ $s = T - T_m$ et chercher la fonction à 3 constantes $F(p, u, s) = 0$.

Mais on peut procéder plus simplement. L'équation réduite de VAN DER WAALS mit en lumière les 2 valeurs lim. $\upsilon = 1/3$ pour $\pi = \infty$ ou $\theta = 0$ et lim. $\pi\upsilon = 8/3$ pour $\theta = 1$ et $\pi = 0$. Une équation réduite différente à 3 constantes conduirait à des valeurs autres, mais qui seraient toujours communes à tous les corps. En fait, ces valeurs ne sont pas identiques, mais simplement voisines, l'un de $1/4$, l'autre de $3{,}6$.

J'a trouvé par exemple

	O^2	Cl^2	CO^2	SO^2	C^2H^4	CCl^4	$(C^2H^5)^2O$	C^6H^6
lim υ	0,278	0,282	0,269	0,243	0,243	0,260	0,255	0,258

De même on a d'après S. Young :

	CO^2	CCl^4	C^6H^6	$SnCl^4$	C^6H^5Br	C^6H^5Cl	$(C^2H^5)^2O$
lim $\pi\upsilon$	3,61	3,66	3,71	3,75	3,78	3,81	3,82

C'est précisément sur cette diversité que je me suis appuyé pour calculer v_m et T_m. Dès lors on tiendra compte de ces écarts de la loi des états correspondants, si au lieu d'introduire dans l'équation (7) à laquelle je me suis arrêté comme conclusion de ma discussion des valeurs uniformes pour tous les corps (telles que les valeurs 3,6 et 0,269 qui conviennent à CO^2 et que j'ai prises comme exemple), on y adopte les 2 valeurs spéciales à chaque corps.

Les équations réduites de deux corps différents auront ainsi des coefficients numériques voisines, mais non pas identiques. On retrouvera sur l'une les résultats obtenus sur l'autre, mais avec des valeurs numériques légèrement différentes, conformément à l'expérience.

Des considérations de ce genre nous amènent à penser que le progrès des observations, bien loin de religuer les idées de correspondance introduites dans la science par le génie de van der Waals à l'état de vérités approximatives, est appelé à les élargir en les précisant.

DIE DISPERSION DER MAGNETISCHEN DREHUNG DER POLARISATIONSEBENE IN NEGATIV DREHENDEN SALZLÖSUNGEN. MESSUNGEN MIT ROTHEM BLUTLAUGENSALZ.

VON

L. H. SIERTSEMA.

Mitteilung N° 62 aus dem physikalischen Institut zu Leiden.

Bei der Erscheinung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene zeigen einige Flüssigkeiten die Eigenthümlichkeit dass sie eine Drehung ergeben in einem Sinne, abweichend vom gewöhnlichen Regel, nach welchem dieser derselbe ist wie derjenige des magnetisirenden Stromes. Auch zeigen diese Flüssigkeiten eine Drehungsdispersion die sehr viel grösser ist als bei positiv drehenden Substanzen beobachtet wurde. Die Messungen von Becquerel [1]) an $Ti\ Cl_3$ und an $Fe\ Cl_3$- Lösungen lehren uns dass die negative Drehung proportional zu $\frac{1}{\lambda^4}$ is, statt zu $\frac{1}{\lambda^2}$ wie bei der positiven Drehung.

Die Wichtigkeit dieser Beobachtungen veranlassten mich zu versuchen das wenige Beobachtungsmaterial über diese negative Drehungsdispersion zu vergrössern. In den folgenden Zeilen werde ich einige vorläufige Resultaten mitteilen.

Da die meisten hier in Betracht kommenden Lösungen eine starke Absorption zeigen, ist es notwendig mit verdünnten Lösungen zu arbeiten, wenn man über ein nicht zu beschränktes Spektrum verfügen will. Wenn man dann die Drehung des Salzes aus derjenigen der Lösung bestimmt, hat man mit den kleinen Unterschieden der Drehung in der

---

[1]) Becquerel, Ann. de Ch. et de Ph. (5) 12 p. 68 (1877); C. R. 85 p. 1227 (1877).

Lösung und in Wasser zu thun, und es schien mir daher zu Erreichung einer hinlänglichen Genauigkeit am sichersten, die Messungen immer gleichzeitig an der Lösung und an Wasser an zu stellen.

Zu diesem Zwecke sind zwei gleich lange Glasröhren, an den Enden mit Glasplatten verschlossen, neben einander aufgestellt in einer grossen Dratspule in solcher Weise dass man diese Röhre, von welcher die eine mit Lösung, die andre mit Wasser gefüllt ist, durch Verschiebung abwechselnd im Wege des Lichtbündels bringen kann.

Die weitere Anordnung der Apparate ist wie gewöhnlich. Der von einer elektrischen Bogenlampe ausgehende Lichtbündel durchläuft ein Kollimator, ein Polarisator, eine der oben genannten Versuchsröhren, ein Analysator, ein Prisma, und erzeugt dann ein Spektrum im Beobachtungsfernrohr. Bei passender Stellung des Analysators wird man nach Schliessung des magnetisirenden Stromes in der Dratspule einen dunklen Band im Spektrum beobachten, dessen Wellenlänge man finden kann aus der Dispersionskurve des Prismas und einigen, jedesmal zu bestimmenden festen Punkten im Spektrum.

Wenn wir jetzt die von der Wellenlänge λ abhängigen relativen Drehungen, bezogen auf die Drehung in Wasser mit *Na*-Licht als Einheit, für die Lösung und für Wasser vorstellen durch φ_λ und $\varphi_{w\lambda}$, und wenn wir finden, dass bei einer Messungsreihe der dunkle Band sich in der Lösung bei der Wellenlänge λ_1, in Wasser bei λ_2 befindet, so muss, da Drehung und magnetische Potentialdifferenz in beiden Fallen gleich gross sind, $\varphi_{\lambda_1} = \varphi_{w\lambda_2}$ sein. Kennt man nun $\varphi_{w\lambda_2}$ aus andren Untersuchungen, so kann man in dieser Weise φ_{λ_1} finden. Wiederholt man diese Bestimmungen entweder nach Aenderung der Stromstärke, oder nach Drehung des Analysators, so kann man φ_λ für verschiedene Wellenlängen ableiten.

Ein Vorzug dieser Methode ist, dass man den absoluten Wert der magnetischen Kraft und auch die Grösse der Drehung nicht zu kennen braucht. Insbesondere ist man dabei unabhängig von den Fehlern, welche bei der Ableitung der Drehung der Polarisationsebene aus der des Analysators (oder des Polarisators) um seine Drehungsachse gemacht werden [1]). Eine genaue Messung der Stromstärke würde man auch ganz

[1]) Vgl. Cornu, Ann. de Ch. et de Ph. (4) 11 p. 360 (1867), Glazebrook, Phil. Mag. (5) 10 und 15.

entbehren können, wenn diese während einer Versuchsreihe sich nicht änderte. Da solches aber der Fall ist, muss man bei jeder Einstellung des Bandes die Stromstärke ablesen, um nachher alle Einstellungen einer Reihe auf gleicher Stromstärke reduciren zu können.

Die Stromstärke, welche von im allgemeinen 40 bis 60 Amp. betrug, wird bestimmt mit einem Galvanometer von d'ARSONVAL mit Nebenschluss[1]). Die Dratspule von 30 cm. Länge hat 1107 Windungen von Kupferdrat von 5 mm. Dicke, und hat einen freien Innenraum von 14 cm. Diameter, in welchem die beiden Versuchsröhren von 52.5 cm. Länge und 27 mm. Diameter in Baumwolle verpackt neben einander auf einem Holzbrett befestigt, aufgestellt sind. Als Spektralapparat dient ein Spektrometer von MEYERSTEYN[2]). Zur Kalibrirung des Spektrums ist eine Quecksilberbogen-Lampe nach ARONS-LUMMER angewendet.

Die bis jetzt erhaltenen, vorlaüfigen Resultaten beziehen sich auf rothem Blutlaugensalz, in einer wässerigen Lösung von 1 Gram Salz auf 100 Gram Lösung. Für jede Bestimmung eines Paares λ_1 und λ_2 wird eine symmetrische Reihe von 8 bis 12 Einstellungen gemacht.

Es folge hier ein Beispiel einer solchen Reihe:

Reihe 1. Drehung der Polarisationsebene 13° 43′
Stromstärke 62 amp.

Galvan.	Stelle des Beob. fernrohrs:		Wellenlänge in $\mu\mu$.		Wellenlänge reducirt auf Galv. abl. 293	
	Lösung	Wasser	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
297		26°,81		638		634
292		26°,78		633		634
293	26°,38		613		613	
292	25°,37		612		613	
298	26°,41		617		612	
302	26°,44		620^5		612	
287		26°,73		627		633
285		26°,73		627		635
		.		Mittel	612^5	634

[1]) Vgl. Arch. Néerl. (2) 2 p. 15 (1899).
[2]) Vgl. l. c. p. 317.

In dieser Weise sind 14 Beobachtungsreihen erhalten, welche in untenstehender Tabelle zusammengefasst sind.

Die Drehungen in Wasser sind entnommen an einer Kurve, welche ich konstruirte nach früheren, noch nicht publicirten Bestimmungen der Drehungsdispersion in Wasser, welche mit den Messungen von VERDET [1]) und von VAN SCHAIK [2]) gut übereinstimmen.

Stellen ρ, ρ_w und ρ_s die molekulare Drehungskonstanten vor für Lösung, Wasser und Salz, und μ die Zahl der Grammol. des Salzes, welche in $1-\mu$ Grammol. Wasser gelöst sind, so ist [3])

$$\rho = \mu \rho_s + (1 - \mu) \rho_w$$

Diese Grössen ρ und ρ_w hängen mit den oben eingeführten Grössen q_λ und $q_{w\lambda}$ zusammen durch die Beziehungen

$$\rho = \frac{q_\lambda}{dC} \left\{ \mu m_s + (1 - \mu) m_w \right\}$$

$$\rho_w = \frac{q_{w\lambda}}{C} m_w$$

wenn d die Dichte der Lösung, m_s und m_w die Molekulargewichte von Salz und von Wasser, C die Drehungskonstante des Wassers für *Na*-Licht bedeuten. Bestimmen wir auch $q_{s\lambda}$, die relative Drehung des Salzes, durch die Beziehung

$$\rho_s = \frac{q_{s\lambda}}{C} m_s$$

und sei p das Gehalt der Lösung (p Gram Salz auf 1 Gram Lösung) so findet man die Beziehung

$$\frac{q_\lambda}{d} = p (q_{s\lambda} - q_{w\lambda}) + q_{w\lambda}$$

welche schon oft bei Untersuchungen dieser Art angewendet wurde. Aus den gefundenen Werten von q_λ und $q_{w\lambda}$ ist nach dieser Gleichung

---

1) VERDET, C. R. 61 p. 630.

2) VAN SCHAIK, Inaug. Diss. Utrecht 1882.

3) Vgl. l. c. Arch. Néerl. p. 348.

$\varphi_{s\lambda}$ berechnet worden, und in der jetzt folgenden Tabelle aufgenommen. Die Dichte der Lösung war 1,0052.

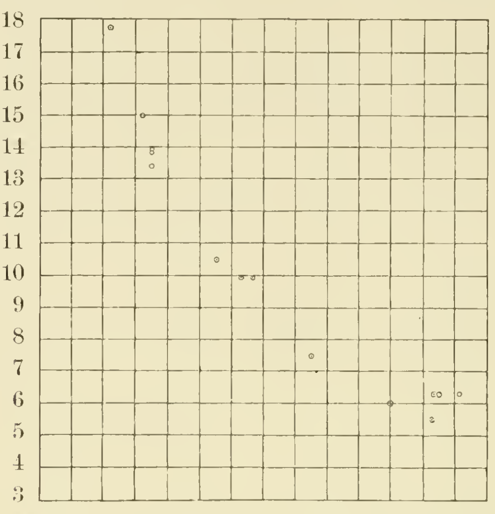
Negative Drehung des rothen Blutlaugensalzes.

	λ_1	λ_2	$\varphi\lambda_1$	$\varphi\omega\lambda_1$	$\varphi s\lambda_1$
1	612^5	634	0,850	0,918	6,3
2	575	597^5	0,968	1,048	7,5
3	525	553	1,136	1,277	13,4
4	613	636	0,848	0,916	6,3
5	556^5	584	1,017	1,122	9,9
6	525	554	1,133	1,278	13,8
7	545	570	1,067	1,178	10,5
8	524^5	553	1,136	1,282	13,9
9	552^5	579	1,033	1,138	9,9
10	600	620	0,895	0,960	6,0
11	613	632	0,857	0,916	5,5
12	522	553	1,136	1,293	15,0
13	512	547	1,167	1,352	17,7
14	621^5	644	0,820	0,888	6,3

Die Werte von $\varphi_{s\lambda}$, welche also die relative Drehung vorstellt des Salzes für die Wellenlänge λ_1, bezogen auf der Drehung des Wassers für *Na*-Licht als Einheit, sind in untenstehender Figur eingetragen. Die Dispersion ist hier viel stärker als eine Proportionalität der Drehungen mit $\frac{1}{\lambda^4}$ ergeben würde. Auffallend ist die starke Zunahme der Drehung bei Annäherung an der Absorptionsgrenze, die in unserer Lösung etwa bei $\lambda = 490$ liegt.

Man findet hier ähnliche Verhältnisse wie bei der positiven Drehung angetroffen werden bei den bekannten Versuchen von Macaluso und

CORBINO an Na-Dampf, und bei der Untersuchung dieser Drehung in gefärbten Lösungen von SCHMAUSS. [1]) Auch lassen diese sich folgern



aus den neueren, von LORENTZ und von VOIGT entwickelten optischen Theorien.

Die Untersuchung wird fortgesetzt mit mehreren negativ drehenden Lösungen, und bei verschiedenen Konzentrationen.

Nov. 1900.

---

[1]) SCHMAUSS, DRUDE's Ann. 2 p. 280 (1900).

UEBER EINE ERKLÄRUNG DER WIDERSTANDSZUNAHME IM MAGNETFELDE UND VERWANDTER ERSCHEINUNGEN IN WISMUTH

(Mitteilung N°. 63 aus dem physikalischen Institut in Leiden.)

VON

E. VAN EVERDINGEN Jr.

---

1. Untersuchungen über die galvanomagnetischen und thermomagnetischen Erscheinungen in Wismuth, deren Ergebnisse in den Sitzungsberichten der Kön. Ak. der Wissenschaften in Amsterdam nach und nach mitgeteilt wurden, [1] gaben mir mehrfach Veranlassung eine Hypothese zur Erklärung heran zu ziehen, welche zuerst in meiner Inauguraldissertation [2]) aufgestellt wurde und enthält, dass im Magnetfelde die Anzahl frei beweglicher geladener Teilchen kleiner sein soll als ausserhalb des Magnetfeldes. Diese Abnahme wurde dann der Wirkung der elektromagnetischen Kraft zugeschrieben, welcher ein bewegtes geladenes Teilchen im Magnetfelde unterworfen ist.

Im Folgenden wird der Versuch gemacht, eine klare Vorstellung vom Mechanismus dieser Erscheinung zu geben. Man begegnet jedoch dabei grosse Schwierigkeiten und ich werde mich beschränken müssen auf die Andeutung einer möglichen Lösung.

2. Die erste Frage ist, wie wir uns die elektrischen Teilchen vorstellen wollen. Die sehr befriedigenden Ergebnisse bei der Berechnung des Verhältnisses der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektricität nach

---

[1]) *Verslagen der Vergaderingen van de Kon. Ak. v. Wetensch.* te Amsterdam Juni 1898, p. 95, Maart und April 1899, p. 484 und 535, Juni 1900, p. 181. *Comm. Phys. Lab.* Leiden No. 42, 48 und 58.

[2]) *Metingen over het verschijnsel van* HALL *en de toename van den weerstand in het magnetisch veld*, Leiden 1897.

der RIECKE'schen [1]) und der DRUDE'schen [2]) Theorie, besonders wenn mann dabei verfahrt in der Weise wie es REINGANUM [3]) that, veranlassen uns von selbst zu einer Identifizirung der geladenen Teilchen mit DRUDE's Elektronen. [4]) Damit die Vorstellung möglichst einfach gehalten werde wollen wir einstweilen nur die *negativen* Elektronen betrachten; weiter setzen wir, um auch Masse und Geschwindigkeit berechnen zu können, die Masse eines Atoms Wasserstoff gleich $7{,}7.10^{-25}$, und die Ladung eines Elektrons gleich derjenigen eines Atoms Wasserstoff bei der Elektrolyse.

Die Ladung e wird also $7{,}7.10^{-25} \times 0{,}96.10^{4} = 7{,}4.10^{-21}$ Setzen wir mit RIECKE $\frac{e}{\mu} = 1{,}7.10^{7}$, so wird die Masse $\mu = 4{,}4.10^{-28}$.

Für die mittlere kinetische Energie bei 300° absolute Temperatur nehmen wir mit DRUDE $300.\ 5{,}6.10^{-17} = 1{,}7.10^{-14}$.

Hieraus ergiebt sich die mittlere Geschwindigkeit $v = 8{,}7.10^{6}$.

3. RIECKE hat in der oben citirten Arbeit Rechnungen angestellt über den Durchmesser eines Kreisstromes, gebildet von in kreisförmiger Bewegung begriffenen Elektronen, 1° unter der Voraussetzung, dass dergleiche Kreisströme die Emission von Natriumlicht erzeugen, wie es durch die LORENTZ'sche Erklärung des ZEEMAN-Effektes wahrscheinlich gemacht wird, 2° unter der Voraussetzung dass die Ampère'schen Molecularströme in Eisen bestehen in einer Kreisbewegung von Doppelelektronen um die Atome des Eisens. [5]) Im ersten Fall findet er $0{,}041.10^{-6}$ mm, also 0,041 $\mu\mu$, im zweiten 3,86 $\mu\mu$.

---

[1]) *Wied. Ann.* 66, p. 353 und 545, 1898.

[2]) *Ann. der Physik* 1, p. 566, 1900.

[3]) *Ann. der Physik* 2, p. 398, 1900.

[4]) Diese Identifizirung schliesst sich gut den Gedanken an, welche ich früher (*Inaug. diss.* p. 112, *Comm.* No. 42, p. 18) über diesen Gegenstand geäussert habe.

[5]) Schon viel früher wurde eine dergleiche Rechnung in grundlegender Weise durchgeführt von F. RICHARZ (Ueber die electrischen und magnetischen Kräfte der Atome, *Wied. Ann.* 52, p. 385, 1894). Die neueren Rechnungen unterscheiden sich hauptsächlich durch die Einführung eines grösseren Wertes für das Verhältniss $\frac{e}{m}$.

Das man übrigens auch mit ganz anderen Zahlen für Geschwindigkeit und Radius die Molecularströme durch Ionenkreisläufe erklären kann, hat vor Kürzem R. LANG gezeigt (*Ann. der Physik* 2, p. 486, 1900.)

Wenn man in diese Rechnungen einführt die Geschwindigkeiten welche unseren Ansätzen entsprechen, also $24{,}0.10^6$ für den ersten Fall (die Temperatur der Natriumflamme auf 2000° C. schätzend) und $8{,}7.10^6$ bei 300° C. für den zweiten Fall, so ergeben sich die Werte 0,15 $\mu\mu$ und 2,94 $\mu\mu$.

Die Temperaturschätzung für die das Licht emittirenden Teilchen in der Natriumflamme bleibt jedoch mit Rücksicht auf mögliche electrische oder chemische Processe in der Flamme ziemlich ungewiss. Wir wollen deshalb eine ähnliche Rechnung durchführen für Kreisströme in Metallen, welche bei gewönlicher Temperatur lange Wellen erzeugen. Nach dem Paschen'schen Gesetze wäre $\lambda_{max.}$ bei 300° absolut 9 μ. Die Schwingungszahl wäre dabei 3.10^{-14} sec., und der Durchmesser diese Zahl multiplicirt mit $\frac{c}{\pi}$, also 0,84 $\mu\mu$.

Die beiden Rechnungen führen also jetzt auf Werte von derselben Grössenordnung, während die grössere Zahl nur etwa das 10 fache ist von dem Durchmesser eines Kohlensäuremoleculs nach den Ansätzen der Gastheorie, 0,25 $\mu\mu$. Weiterhin werden wir Gründe angeben, c in diesen Fällen noch grösser zu setzen und werden dann die Rechnungen wieder aufnehmen. Die bisher erhaltenen Ergebnisse gewähren genügende Unterstützung für die im § 2 genannten Annahmen um dieselben auch zum Aufbau der Vorstellung weiter zu benutzen.

4. Eine zweite wichtige Frage ist die, was mann sich zu denken hat beim Ausdruck „frei bewegliche Teilchen".

Um diese Frage beantworten zu können wollen wir erst mal untersuchen, was für Werte eine Schätzung der gegenseitigen Entfernung der Wismuthmolecüle liefert, und welche Kräfte die Bewegung beherrschen.

Ausgehend vom Atomgewichte und vom specifischen Gewichte des Wismuths, und von der Masse des Wasserstoffatomes findet mann für die Anzahl Wismuthatome in 1 ccm. ungefähr 61.10^{21}. Wenn diese alle getrennt angeordnet wären, würde mann eine mittlere Entfernung gleich 0,25 $\mu\mu$ bekommen. Diese Zahl bildet die untere Grenze für die Entfernung der Centra der Molecüle; sind n^3 Atome zu einer Molekel vereint, so wird die Entfernung die n-fache; erst bei einer Zahl von 1000 Atome in einer Molekel wird die Entfernung 2,5 $\mu\mu$. Da jedoch Bewegung eines Elektrons innerhalb einer Molekel nicht ausgeschlossen ist, wird besonders der Grenzwert wichtig sein.

Mit diesen Werten wollen wir jetzt vergleichen die Anzahl und die gegenseitige Entfernung der Elektronen und der geladenen Atome, wobei wir uns letztere als neutrale Atome *minus* ein Elektron vorstellen.

Eine Schätzung dieser Zahl unter Benützung der Formeln für alle transversalen thermomagnetischen und galvanomagnetischen Wirkungen findet man bei RIECKE,[1]) wo als Resultat 66.10^{16} herauskommt; das Verhältniss zwischen Anzahl Atome und Anzahl freier Elektronen wäre also 10^5. Versucht mann jedoch in den betreffenden Formeln die Gleichheit der kinetischen Energie und der Ladung für positive und negative Teilchen einzuführen, wie es RIECKE selbst vor Kürzem gethan hat bei der Berechnung des Verhältnisses der Wärme- und Elektricitätsleitung,[2]) so stosst mann auf Schwierigkeiten von derselben Art wie sie RIECKE am Schlusz seiner früheren Arbeit erwähnt. Deshalb werden wir für diese Schätzung einen anderen Weg folgen. Vernachlässigt man den Anteil der freien positiven Teilchen, so läutet die Formel für die Leitfähigkeit für Elektricität

$$\gamma = N e \mathfrak{v}$$

während die Rotation der Aequipotentiallinien beim HALL-Effekt durch

$$D = - \mathfrak{v}$$

gegeben wird (N = Anzahl der negativen Elektronen, $\mathfrak{v}$ deren Wanderungsgeschwindigkeit).

Also

$$N = - \frac{\gamma}{De}.$$

Indem wir für γ und D die Werte einsetzen welche nach meiner letzten Mitteilung über diesen Gegenstand[3]) bei 11° C. für ein Magnetfeld 0 erhalten wurden

$$\gamma = 5{,}9 \,.\, 10^{-6} \text{(elektromagn.)} \quad D = - 8{,}4 \,.\, 10^{-5}$$

---

[1]) l. c. p. 575.

[2]) *Ann. d. Physik* 2, p. 835, 1900.

[3]) *Verslag der Verg. Kon. Akad. v. Wet.* Amsterdam Juni 1900, p. 190 und 193. *Comm.* No. 58 p. 17 und 21.

ergiebt sich $N = 96 \, . \, 10^{17}$ [1])

Das Verhältniss der Gesammtzahl der Atome zu dieser Zahl wäre also 6.10^3.

Mir diesem Werte findet man für die mittlere Entfernung der geladenen Atome 4,7 $\mu\mu$.

Wir wollen jetzt untersuchen welchen Kräften ein Elektron bei seiner Bewegung unterworfen ist. Ohne besondere Voraussetzungen ist es nicht möglich die Grösse eventuell beim Stosse auftretender Kräfte an zu geben. Wir werden aber, wie es üblich ist, annehmen dass diese Kräfte so schnell mit der Entfernung abnehmen dass sie nur während eines verschwindenden Teiles des ganzen Bewegung auftreten, und deshalb einstweilen ausser Acht gelassen werden können. Die gewöhnliche Gravitationskraft zwischen einem Elektron und einem Atom is selbst bei einer Entfernung von der Ordnung 0,1 $\mu\mu$ so ausserordentlich klein dass diese sicherlich fortgelassen werden kann. Nur die elektrische, casu quo elektromagnetische Kraft bleibt dann übrig. Unwillkürlich wird man in dieser Weise dazu verführt, die Hypothese auf zu stellen dass die molecularen Kräfte allgemein elektrischer Natur sind, wie z. B. HELMHOLTZ in seiner elektrochemischen Theorie gethan hat.[2])

Anstatt der elektrischen Kraft selber wollen wir jetzt die Arbeit dieser Kraft bei einer bestimmten Verrückung berechnen, und untersuchen bei welchem Entfernungsradius eine Kreisbewegung unter dem Einfluss dieser Kraft möglich sein würde.

In elektrostatischem Masse ist die Ladung eines Elektrons $2{,}2.10^{-10}$; also ist die Arbeit bei einer Zunahme der Entfernung von r_1 auf r_2 $-4{,}8.10^{-20}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$. Nehmen wir für r_1 und r_2 0,5 und 1 $\mu\mu$, so ergiebt sich $-4{,}8.10^{-20} \times 10^7 = -4{,}8.10^{-13}$.

Bei einer dergleichen Verrückung wird im allgemeinen die Entfernung des Elektrons von anderen geladenen Atomen abnehmen. Für den Fall, das eben in der Richtung der Verschiebung ein anderes geladenes

[1]) *Anm. bei der Correct.*: In dem eben erschienenen zweiten Teil der Elektronentheorie findet DRUDE für die Zahl der negativen Elektronen 46.10^{17} (*Ann. d. Physik* 3, p. 388, 1900). Dabei ist $e = 6.10^{-10}$ (elektrost.) genommen; mit einem dergleichen Werte hätten wir 35.10^{17} gefunden.

[2]) Vergl. RICHARZ. *Wied. Ann.* 52, p. 385, 1894, auch für die folgende Rechnung.

Atom liegt, wird man für r_1 und r_2 dabei 4,2 und 3,7 $\mu\mu$ setzen können. Die Arbeit der dem zweiten Atome entsprechenden Kraft ist dann $1,5.10^{-14}$. Also würde der gesammte Verlust an kinetischer Energie des Elektrons $4,7.10^{-13}$ betragen, das heisst 27 mal die mittlere kinetische Energie der freien Teilchen. Damit so etwas möglich sei, sollte das Elektron anfangs eine Geschwindigkeit gehabt haben 5 oder 6 mal so gross wie die mittlere Geschwindigkeit.

Berechnen wir jetzt anderseits den Radius einer Kreisbahn, durchlaufen unter dem Einflusse der elektrischen Anziehung. Dafür gilt die Gleichung

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{\mu\, v^2}{r}, \text{ also } r = \frac{e^2}{\mu\, v^2}$$

Mit $v = 8,7.10^6$ wird $r = 14,4\ \mu\mu$.

Würden wir also auch für die gebundenen Elektronen dieselbe Geschwindigkeit annehmen, so wäre eine ungefähr kreisförmige Bahn von streng molecularen Dimensionen unter der Wirkung der Anziehung nicht möglich.

Gleich unwahrscheinlich ist im selben Falle die relativ beträchtliche Anzahl der freien Elektronen, wenn man in jedem Atom nur wenige beweglichen Elektronen annimmt. Würde man z. B. das MAXWELL'sche Gesetz für die Geschwindigkeitsverteilung bei den gebundenen Elektronen annehmen, so wäre die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit grösser als das 5 fache der mittleren Geschwindigkeit schon viel kleiner als das Verhältniss zwischen der Anzahl freier Elektronen und der Anzahl von Atomen; und auch bei einer anderen Geschwindigkeitsverteilung wird diese Wahrscheinlichkeit nicht gross sein. Allerdings darf die Möglichkeit einer grösseren Zahl beweglicher Elektronen im Atom nicht als ausgeschlossen betrachtet werden.

Beide Schwierigkeiten verschwinden zu gleicher Zeit wenn man annimmt, dass die mittlere Geschwindigkeit der gebundenen Elektronen grösser ist. Von vornherein lässt sich meiner Meinung nach hiergegen nichts einwenden. Nimmt man z. B. die Geschwindigkeit 5 mal grösser, so wird die kinetische Energie 25 mal grösser, also ungefähr gleich der oben berechneten Arbeit bei Aenderung der Entfernung von 0,5 auf 1 $\mu\mu$, und der Radius der Kreisbahn wird 0,58 $\mu\mu$, was schon viel wahrscheinlicher ist.

Die Wiederholung der Rechnungen von § 3 mit der 5 mal grösseren Geschwindigkeit liefert jetzt 0,59 $\mu\mu$ für den Durchmesser der Ampère'schen Molecularströme, also 0,30 $\mu\mu$ für den Radius, und für den Durchmesser der Kreisbahn entsprechend einer Wellenlänge von 9 μ 4,2 $\mu\mu$, also für den Radius 2,1 $\mu\mu$. Umgekehrt findet man für die Wellenlänge welche der Kreisbahn unter der Wirkung der elektrischen Anziehung entspricht 2,5 μ. In beiden Hinsichten erhält man also mit der grösseren Geschwindigkeit ebenfalls befriedigende Resultate.

Die beste Uebereinstimmung in diesem Falle würde mit einer Geschwindigkeit gleich der zweifachen mittleren Geschwindigkeit erreicht werden. Der Durchmesser der Molecularströme wäre dann 1,48 $\mu\mu$ und der Durchmesser der Kreisbahn mit Wellenlänge 9 μ wäre 1,68 $\mu\mu$. Übrigens kann die Annahme der Kraft proportional der minus zweiten Potenz der Entfernung nur eine Annäherung darstellen [1]); dasselbe gilt also von diesen Rechnungen.

Mit Rücksicht auf das oben gesagte gelangen wir zu der Vorstellung, dass die „frei beweglichen Teilchen" nicht frei sind in dem Sinne, dass sie sich unbeeinflusst von Kräften bewegen; im Gegentheil sind sie immer der Anziehenden Kraft der positiven geladenen Atome unterworfen; die grosse Zahl ungeladener Atome im Raume zwischen den geladenen Atomen verhindert jedoch die Elektronen, dieser Anziehung auf die Dauer zu gehorchen, und die zahlreichen Stösse mit diesen ungeladenen Atomen verursachen Gleichheit kinetischer Energie für Elektronen und umgebende Molecüle.

5. Denken wir uns jetzt ein elektrisches Feld erregt. In der bekannten Weise wird dieses Verschiebungen in der Richtung des Potentialgefälles veranlassen. Auch ohne elektrisches Feld werden hin und wieder Elektronen aus der Wirkungssphäre eines geladenen Molecüls in derjenigen eines andern übergehen. Im elektrischen Felde werden diese Übergänge nicht mehr regellos nach allen Richtungen hin stattfinden, sondern die Uebergänge in der Richtung des Potentialgefälles werden über die entgegengesetzten überwiegen.

Ganz anders ist es bei den gebundenen Elektronen. Die Wirkung des Feldes wird hier hauptsächlich in einer Art *Störung* der Bewegung

---

[1]) Vergl. Richarz, *Wied. Ann.* 48, p. 477, 1893.

bestehen. Sehr einfach ist z. B. der Fall einer Bewegung entsprechend einer anziehenden Kraft proportional der Entfernung aus einer Gleichgewichtsposition; man findet dann nämlich dass die Bewegung noch statt findet wie ohne elektrisches Feld, nur ist die ganze Bahn gegen das Centrum der Anziehung verschoben um einem Betrag proportional dem Verhältnisse der elektrischen und der elastischen Kraft. Es kann dabei selbstverständlich von einer Arbeit der elektrischen Kraft nicht die Rede sein.

6. Wird ein Magnetfeld erregt ohne dass gleichzeitig ein elektrisches Feld besteht, so gehen bekanntlich alle Bahnen über in Teilen von Spiralen um die Kraftlinien.

Wenn man diese Erscheinung für die Erklärung der Widerstandszunahme benützen will, so ist es rathsam, gleich darauf zu achten:

1°. Dass in einem Magnetfelde von bestimmter Richtung der Widerstand sich nicht ändert bei Umkehrung oder Aenderung des Stromes.

2°. Dass bei bestimmter Stromrichtung der Widerstand sich nicht ändert bei Umkehrung des Magnetfeldes.

Diese Erwägungen führen einem dazu, jede Erklärung zu verwerfen welche sich stützt auf die Annahme dass das Magnetfeld die Entstehung von Kreisläufe fördert welche schon ausserhalb des Magnetfeldes, nur in geringener Anzahl, vorhanden waren. Man kann nämlich immer einem Falle, in welchem ein Kreislauf durch die Magnetkraft gefördert wird, einen andern gleich wahrscheinlichen Fall gegenüber stellen, in welchem eine gleich grosse Magnetkraft den Kreislauf verhindern würde; es genügt dazu die Umkehrung entweder der Stromrichtung oder des Magnetfeldes.

Diese Schlussfolgerung ist nur verfehlt, wenn eine mit dem Magnetfelde umkehrende, von der Stromrichtung jedoch unabhängige Dissymmetrie in der Bewegung der Elektronen besteht. Thatsächlich gelangt man zu einer solchen Dissymmetrie wenn man Rücksicht nimmt auf den Einfluss der Inductionskräfte beim erregen des Magnetfeldes, wie Lorentz [1]) es gethan hat für die Theorie des Zeeman-Effektes. Lorentz fand, dass der Einfluss dieser Induction bei den Lichterscheinungen nur sehr geringfügig sein kann.

[1]) *Versl. d. Verg. d. K. A. v. Wet.* Sept. 1897, p. 293. *Arch. Neerl.* T. II p. 13, 1899.

Dasselbe gilt auch für die jetzt besprochenen Erscheinungen, wie es aus der folgenden Betrachtung hervorgehen wird.

Das Magnetfeld sei zu jeder Zeit symmetrisch um die Z-Axe; wir bezeichnen mit ρ die Entfernung eines Punktes von der Z-Axe und mit H_z die ganze parallel dieser Axe gerichtete Magnetkraft.

Die elektrische Kraft von einem Elektron empfunden ist alsdann senkrecht auf ρ in die xy Ebene gerichtet und beträgt $\frac{1}{2}\rho e \frac{dH_z}{dt}$. Um die Grösse dieser Kraft schätzen zu können setzen wir ρ gleich 2 mm., $H_z = 10^4$ und die Zeit des Anwachsens der Magnetkraft gleich 0,1 Secunde; die mittlere Kraft ist dann $10.^4 e$. Zur Vergleichung ziehen wir heran ein Potentialgefälle wie es bei Versuche mit Wismuth praktisch vorkommt, z. B. bei 1 Amp. Strom und $\frac{1}{500}$ Ohm Widerstand pro cm. Länge $\frac{1}{500}$ Volt oder 2.10^5 C.G.S. In letzterem Falle ist also die Kraft 20 mal grösser, woraus wir, auch mit Rücksicht auf die Erwägung 1, sicher schliessen können dass eine solche Inductionskraft keine merkliche Dissymmetrie verursacht.

Grösser ist der Einfluss auf Teilchen welche während geräumer Zeit ungestört in geschlossenen Bahnen laufen. Ist diese Bahn ein Kreis mit Radius r, so wird nach einem Umlaufe die Arbeit der Inductionskraft numerisch gleich $\pi r^2 e \frac{dH_n}{dt}$ sein; die ganze Arbeit bis zum konstant werden von H ist, weil die Anzahl der Umläufe gross ist, unabhängig von der Art und Weise des wachsens von H, und ergiebt sich zu $\frac{e H_n r v}{2}$.

Indem wir für H wieder 10^4 setzen und für r und v die Werte 0,58 $\mu\mu$ und $43,5.10^6$ (vergl. § 4) finden wir für diese Arbeit den Wert 9.10^{-17}, während die ganze kinetische Energie in diesem Falle $4,2.10^{-13}$ ist. Also ist die Arbeit der Inductionskraft nur gleichwertig dem 5000sten Teil dieser Energie. Die Dissymmetrie in der Bewegung braucht aber nicht einmal diesen Betrag zu erreichen, da ja auch die potentielle Energie eine Aenderung erfahren kann. Thatsächlich ist der Diamagnetismus des Wismuths, den man gleichweise aus dieser Dissymmetrie erklären könnte, für gleiche Magnetkräfte mehr als 10^6 mal

kleiner als der Magnetismus des Eisens. Der Einfluss der Induction kann deshalb sicher vernachlässigt werden.

7. Für die Erklärung bleibt also nur die Betrachtung von Kreisbewegungen, ausschliesslich dem Magnetfelde ihre Entstehung verdankend.

Wir schreiben deshalb die Bewegungsgleichungen hin für ein Elektron, dass sich gleichzeitig im magnetischen und elektrischen Felde befindet. Die elektrische Kraft habe die Richtung der X-Axe und die Grösse X, die magnetische Kraft die Richtung der Z-Axe und die Grösse H. Es ergiebt sich dann [1])

$$\mu \frac{d^2x}{dt^2} = Xe - He\frac{dy}{dt} \qquad \mu \frac{d^2y}{dt^2} = He\frac{dx}{dt} \qquad \mu \frac{d^2z}{dt^2} = 0 .$$

oder, indem wir $\frac{Xe}{\mu} = a$ und $\frac{He}{\mu} = b$ setzen

$$\frac{d^2x}{dt^2} = a - b\frac{dy}{dt} \qquad \frac{d^2y}{dt^2} = b\frac{dx}{dt} \qquad \frac{d^2z}{dt^2} = 0 .$$

Die allgemeine Lösung [2]) kann in folgender Form gegeben werden.

$$x = A\cos bt + B\sin bt + C \qquad y = -\frac{a}{b}t - A\sin bt + B\cos bt + D$$

$$z = Et + F.$$

Diese Lösung unterscheidet sich von der Lösung für $a = 0$, also ohne elektrisches Feld, nur durch das erste Glied von y.

Die Bewegung in der Z-Richtung geht ungestort weiter; die Bewegung in der xy-Ebene behält den gleichen Charakter bei, nur kommt eine gleichförmige Geschwindigkeit parallel der Y-Axe hinzu, so dass die Bahn nicht langer geschlossen ist und cycloidal wird. Bei gleichen Anfangsbedingungen werden jedoch die Konstanten beim bestehen des elektrischen Feldes einen anderen Wert bekommen.

---

[1]) Verg. THOMSON, Phil. Mag. 48, p. 548, 1899; auch LORENTZ, Versl. der Verg. October 1897, p. 202. Arch. Neerl. T. II p. 10, 1899.

[2]) Einen Speciellfall dieser Lösung findet man bei THOMSON, l.c. p. 549.

Nennen wir nämlich die Anfangsgeschwindigkeiten $v_{x.0}$ und $v_{y.0}$, und die Coordinaten zur Zeit 0 x_0 und y_0, so ergiebt sich

$$x - x_0 = \left(\frac{v_{y.0}}{b} + \frac{a}{b^2}\right)(1 - \cos bt) + \frac{v_{x.0}}{b} \sin bt$$

$$y - y_0 = -\frac{a}{b} t + \left(\frac{v_{y.0}}{b} + \frac{a}{b^2}\right) \sin bt - \frac{v_{x.0}}{b}(1 - \cos bt.)$$

Dauert die Bewegung nur sehr kurz, oder ist b sehr klein, so kann man hierfür schreiben

$$x - x_0 = \tfrac{1}{2} at^2 + \tfrac{1}{2} bt^2 . v_{y.0} + v_{x.0} t$$

$$y - y_0 = v_{y.0} t - \tfrac{1}{2} bt^2 v_{x.0}$$

woraus in üblicher Weise die gewöhnliche Stromleitung *ohne* magnetische Widerstandsänderung und der HALL-Effekt (aus dem zweiten Glied in $y - y_0$) abgeleitet werden können.

Das besondere in diesen Gleichungen, schon ersichtlich aus der allgemeinen Lösung, ist dass die Formel für x kein Glied enthält welches einen *fortschreitenden* Einfluss von a bedeuten würde. Das a kommt abgesehen von Konstanten nur multiplicirt mit *cos* oder *sin* vor, sodass nach einem vollständigen Umlauf *keine Verschiebung in der X-Richtung* stattgefunden hat. Elektronen, welche sich *ungestört* unter dem Einflusse eines magnetischen und eines elektrischen Feldes bewegen, nehmen also ebensowenig Teil an der Stromübertragung als Elektronen, in geschlossenen Bahnen kreisend.

8. Es fragt sich jetzt in welchem Masse ein Magnetfeld ungestörte Spiralbewegung veranlassen kann.

Zur Beantwortung benützen wir die Formel welche den Radius angiebt für die Spiralwindungen bei einem Magnetfelde H und einer Geschwindigkeitscomponente senkrecht zu H gleich v_1,

$$r = \frac{\mu v_1}{e H}, \text{ also } v_1 = r H \frac{e}{\mu}$$

Setzen wir für H 10^4, für $\frac{e}{\mu}$ $1{,}7.10^7$ und für r mit Rücksicht auf

den freien Raum zwischen den Atomen und die im § 4 gefundenen Werte für moleculare Kreisläufe innerhalb dieses Raumes 0,25 $\mu\mu$, so ergiebt sich für den äussersten Wert von v_1 welche noch eine ungestörte Bewegung gestattet $v_1 = 4.10^3$. während als mittlere Geschwindigkeit $8{,}7.10^6$ angenommen wurde.

Letzere Annahme stützt sich auf die Hypothese eines Gleichgewichts bei zahlreichen Stössen, weshalb man geneigt sein würde für die Geschwindigkeitsverteilung bei den Elektronen das MAXWELL'schen Gesetz anzuwenden. Dann aber würde man die Anzahl der Fälle in welchen eine so viel kleinere Geschwindigkeit vorkommt praktisch gleich 0 setzen können, und die thatsächliche erhebliche Widerstandszunahme wäre nicht erklärt.

Dieselbe Schwierigkeit begegnet man wenn man unter Annahme eines einigermassen wahrscheinlichen Wertes für die mittlere Weglänge der Elektronen l aus der Formel

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{2}\frac{e}{\mu}\frac{l}{v}$$ [1])

die Wanderungsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ berechnen will. Man erhält z. B. für $l = 1$ $\mu\mu$, $\mathfrak{v} = 1.10^{-7}$, während wir aus dem HALL-Effekt einen Wert $8{,}4.10^{-5}$ hergeleitet haben.

Die Abweichungen sind beide im selben Sinne und würden vermindert werden wenn man für l und r grössere, für v kleinere Werte nehmen könnte. Nimmt man z. B. für l und r 10 mal grössere Werte, für v einen 10 mal kleineren, so ergiebt sich $\mathfrak{v} = 10^{-5}$, $r_1 = 4.10^4$, während v dan $8{,}7.10^5$ sein würde.

Es ist nicht möglich sich ein richtiges Urteil über l zu bilden ohne die wirklichen Dimensionen der Molecüle und Atome zu kennen. Im Gegenteil glaube ich nachweisen zu können, warum man berechtigt ist v kleiner zu nehmen.

9. Die oben erwähnten Formeln für Leitfähigkeit, Wanderungsgeschwindigkeit u. s. w. sind hergeleitet unter der Annahme, dass man die Bewegung der Elektronen behandeln kann wie diejenige der Mole-

[1]) Vergl. *Inauguraldiss.* p. 104. RIECKE *Wied. Ann.* 66, p. 377. DRUDE l. c. p. 575.

cüle eines Gases, wobei anziehende Kräfte oder allgemein potentielle Energie höchstens für ein Correctionsglied in Rechnung gezogen werden. Acceptirt man jedoch unsere Vorstellung, so ist es klar dass die Elektronen wenigstens in Wismuth eine sehr grosze und sehr veränderliche potentielle Energie haben zufolge der Anziehung durch die geladenen Molecüle (die potentielle Energie bei kleinstmöglicher Entfernung vom anziehenden Centrum sei gleich 0 gesetzt). Im Augenblicke welches für die Stromübertragung besonders wichtig ist, nämlich wenn das Elektron von einer Wirkungsphäre in eine andere übergeht, hat die potentielle Energie ein Maximum, die kinetische also ein Minimum. Dies ist ein erster und wichtiger Grund für die Auffassung, dass r in den Formeln für Stromübertragung kleiner zu nehmen sei.

Dazu kommt noch, dass aus demselben Grunde weshalb ein Elektron, einmal in Spiralbewegung begriffen, der Wirkung einer elektrischen Kraft senkrecht zu der Spiralaxe nicht gehorcht, ein solches Elektron nicht so schnell wie sonst unter dem Einflusse anziehender oder abstossender Kräfte wieder eine grössere Geschwindigkeit erreichen wird, sodass die Periode der Unwirksamkeit verlängert wird.

Schliesslich werden beim Wirken anziehender und abstossender Kräfte kleine Geschwindigkeiten in der Zeit zwischen den Stossen viel häufiger vorkommen als wenn dieselben nur aus einem höchst zufälligen Stosse entstehen können.

Thatsächlich scheint für die Erklärung der Einzelheiten in den Aenderungen der Hall-Konstanten mit Temperatur und Magnetfeld, in der Weise wie von mir angedeutet in einer meiner letzten Mitteilungen,[1]) eine andere Geschwindigkeitsverteilung als dem Maxwell'schen Gesetze entspricht notwendig.

10. Giebt man die Wahrscheinlichkeit der obigen Betrachtungen zu, so scheint es mir notwendig die Formeln für Leitfähigkeit für Wärme und Elektricität noch einmal neu ab zu leiten mit Rücksichtnahme auf die molecular-elektrischen Kräften. Aus ähnlichen Gründen wie von Reinganum[2]) angegeben sind halte ich es für wahrscheinlich, dass das Resultat für das Verhältniss der Leitfähigkeiten gleich gut mit der Erfahrung stimmen wird.

[1]) *Versl. d. Verg. K. A. v. Wet.* Juni 1900, p. 195. *Comm.* No. 58, p. 23.
[2]) l. c. p. 100.

Der Vorteil dieser Betrachtungen liegt dan u. m. hierin, dass man unmittelbar einen Anknüpfungspunkt hat für die Erklärung der stark verschiedenen Leitfähigkeiten in Wismuth für verschiedene Richtungen in Bezug auf die kristallographische Haupt-Axe und die Unterschiede in der Abnahme dieser Leitfähigkeiten im Magnetfelde, vielleicht auch für die sehr verschiedenen HALL Konstanten. [1]) Auf diese Fragen hoffe ich später an anderer Stelle zurück zu kommen.

[1]) *Versl. d. Verg. K. A. v. Wet.* Sept. 1900. p. 277. *Comm.* No. 61.

UEBER DEN DRUCK DER LICHTSTRAHLEN

VON

D. A. GOLDHAMMER.

Bartoli [1]) hat auf Grund von thermodynamischen Betrachtungen das Resultat abgeleitet, dass die auf eine vollkommen reflectirende Fläche normal auffallenden Lichtstrahlen auf dieselbe einen Druck p ausüben, welcher gleich ist der doppelten Energie e in der Volumeneinheit der einfallenden Strahlen: $p = 2e$.

Für einen allseitig mit gleich temperirten, für Wärme undurchlassigen Wänden umgebenen, absolut leeren Raum (Vacuum) berechnete Boltzmann [2]), immer auf dem thermodynamischen Wege, auf eine absolut spiegelnde Fläche

$$p = \frac{1}{3} e,$$

indem er das Stefan'sche Strahlungsgesetz in Betracht zog. In einer späteren Arbeit über denselben Gegenstand bemerkt Boltzmann [3]), dass aus der Beziehung

$$p = \frac{1}{3} e$$

$p = e$ resp. $p = 2e$ folgen würde für normale Incidenz auf eine absor-

---

1) Bartoli, Sopra i movementi prodotti dalla luce e dal calore. Firenze 56 pp. 1876.

2) Boltzmann, Wied. Ann. 22 p. 31, 1884.

3) Boltzmann, ibid. p. 293.

birende resp. vollkommen reflectirende Fläche und dass dieses Resultat mit den Folgerungen aus der electromagnetischen Lichttheorie MAXWELL's übereinstimmt.

In der That lesen wir bei MAXWELL den folgenden für *nicht leitende* Körper geltenden Satz [1]): „in a medium in which waves are propagated there is a pressure in direction normal to the waves and numerically equal to the energy in unit of volum"; einige Zeilen weiter (art. 793) äussert sich MAXWELL in einer noch viel allgemeineren Weise, indem er sagt: „a flat body exposed to sunlight would experience this pressure on its illuminated side only, and would therefore be repelled from the side on which the light falls".

Diese Behauptung MAXWELL's interpretirt nun BOLTZMANN in folgender Weise. „MAXWELL's Resultat gilt," sagt er [2]) „wenn der Strahl senkrecht auf die gedrückte Fläche auffällt und von derselben absorbirt wird. Würde er nahe senkrecht auffallen und unter demselben Winkel reflectirt, so wäre der Druck der doppelte". Näturlich sind hier Absorption und Reflexion als vollkommen gemeint.

Wir sehen also, dass es zwei vollkommen von einander unabhängige Wege zur Ableitung dieses sogenannten „Lichtdruckes" giebt: der thermodynamische, und der electromagnetische.

Nun schreibt BOLTZMANN selbst seinen Rechnungen einen „vielfach provisorischen Character" zu [3]); BARTOLI hält die Einführung des Lichtdruckes nur als „l'ipotesi più semplice" [4]); auch nach BOLTZMANN [5]) könnte der Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze „auch durch eine andere Hypothese gehoben werden".

Was aber die electromagnetische Lichttheorie MAXWELL's anbetrifft, so ist ohne weiteres klar, dass der oben angeführte (aus Art. 792) Satz noch nicht erlaubt direct über die an der Grenze zweier Medien wirkende ponderomotorische Kräfte zu schliessen, denn auf eine Grenzfläche gegen einen anderen Körper wirkt durchaus nicht dieser Druck direct, sondern „die Resultirende derjenigen Kräfte, welche sich nach

[1]) MAXWELL, Treatise on electricity and magnetism, Second ed. Vol. II p. 401; art 792, 1881.

[2]) BOLTZMANN, l. c. p. 291—292.

[3]) BOLTZMANN, l. c. p. 293.

[4]) BARTOLI, l. c. p. 25.

[5]) BOLTZMANN, l. c. p. 38.

der aus der Elasticitätstheorie bekannten Regel aus den im Inneren eines jeden Körpers vorhandenen Spannungen ergeben" [1]).

Nur in den Grenzfällen einer normalen Incidenz auf eine vollkommen reflectirende resp. vollkommen schwarze Fläche kann diese Resultirende direct angegeben werden: bei einer vollkommenen Reflexion sind alle electromagnetische Vectoren im Inneren des reflectirenden Körpers Null; bei einer vollkommenen Absorption könnte man sagen, es existiren in dem absorbirenden Körper keine electromagnetische Vectoren *als solche*. Diese Vorstellung giebt aber zu Bedenken Anlass: vielmehr muss man in diesem Falle die beiden sich angrenzenden Körper als optisch identisch — an der Trennungsebene — betrachten [2]).

Diese Folgerungen gelten aber nicht ohne gewisse Beschränkungen; sie sind nämlich nur dann richtig, wenn thatsächlich die ponderomotorische Wirkung des Lichtes einzig nur aus dem von MAXWELL abgeleiteten Drucke p besteht, d. h. die electromagnetischen Spannungen der Art sind, dass sie *keine auf innere Volumelemente des Körpers wirkende Kräfte ergeben*. Und dies ist *im Allgemeinen* gerade nicht der Fall, wie es schon HERTZ [3]) bemerkt hatte. Dann aber bleibt auch die Frage über den Lichtdruck selbst in den Grenzfällen der absoluten Reflexion resp. Absorption ganz offen.

1. Betrachten wir den allgemeinen Fall eines polarisirbaren, leitenden und sich mit den Geschwindigkeitscomponenten α, β, γ bewegenden Mediums, so lauten die Gleichungen der electromagnetischen Licht-

---

[1]) Vgl. POCKELS, Grunert's Archiv, 12 p. 60, 1894.

[2]) Für einen sich z. B. im Vacuum befindenden Körper ist das Reflexionsvermögen $J = \frac{(1-N)^2 + K^2}{(1+N)^2 + K^2}$, wenn N den Brechungs-, K- den Absorptionscoefficienten bedeuten. Für eine schwarze Fläche muss $J = 0$ sein, woraus folgt die optische Identität $N = 1$, $K = 0$. Dann existiert aber kein *einseitiger* Druck an der Trennungsebene.

Bei dieser Gelegenheit sei noch Folgendes bemerkt: wenn ein Körper in Berührung mit zwei verschiedenen Körpern schwarz erscheint, so muss er offenbar *optisch inhomogen* sein. Das stimmt mit der bekannten Thatsache überein, dass Russ u. dgl. schwarze Körper sehr stark porös sind. Am einfachsten wären dieselben als eine Reihe von Hohlkörpern anzusehen. Vgl. KURLBAUM, Wied. Ann. 67 p. 885, 1899.

[3]) HERTZ, Wied. Ann. 41, p. 398, 1890.

theorie nach Hertz [1]) und v. Helmholtz [2]), indem man für homogene isotrope Körper

$$\mathfrak{L} = \mu L, \qquad \mathfrak{M} = \mu M, \qquad \mathfrak{N} = \mu N$$
$$\mathfrak{X} = \varepsilon X, \qquad \mathfrak{Y} = \varepsilon Y, \qquad \mathfrak{Z} = \varepsilon Z$$

setzt, μ, ε als Constante betrachtet und die Bezeichnungen von Hertz benutzt,

$$A\mu \left\{ \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(\beta L - \alpha M) - \frac{\partial}{\partial z}(\alpha N - \gamma L) + \alpha \left(\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} \right) \right\} =$$
$$= \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}$$

und analog für M, N, und

$$A\varepsilon \left\{ \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y}(\beta X - \alpha Y) - \frac{\partial}{\partial z}(\alpha Z - \gamma X) + \alpha \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} \right) \right\} =$$
$$= \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} - 4\pi A u$$

und analog für Y und Z.

2. Wir wollen zunächst die Werthe der ponderomotorischen Kräfte im Inneren unseres Medium auf etwas anderem Wege ableiten, als es bei Hertz und v. Helmholtz der Fall war.

Zu dem Zweck multipliciren wir unsere Gleichungen mit $\frac{1}{4\pi A} d\Omega$, worin $d\Omega$ ein Volumelement bedeutet, dann der Reihe nach mit L, M, N, X, Y, Z, addiren und integriren über einen durch eine geschlossene Fläche begränzten Raum mit constanten ε, μ.

Dann bekommen wir nach der Ausführung der partiellen Integration in dem ersten Integrale auf der rechten Seite:

---

[1]) Hertz, Wied. Ann. 41, p. 374, 1890.
[2]) v. Helmholtz, Wied. Ann. 47, p. 13, 1892.

$$\frac{\partial}{\partial t}\iiint d\Omega \left\{\frac{\varepsilon}{8\pi}(X^2+Y^2+Z^2)+\frac{\mu}{8\pi}(L^2+M^2+N^2)\right\}+$$

$$+\frac{1}{4\pi}\iiint d\Omega\,\mu\left\{\frac{\partial\alpha}{\partial x}(M^2+N^2)+\frac{\partial\beta}{\partial y}(L^2+N^2)+\frac{\partial\gamma}{\partial z}(L^2+M^2)-\right.$$

$$\left.-LM\left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}+\frac{\partial\beta}{\partial x}\right)-MN\left(\frac{\partial\beta}{\partial z}+\frac{\partial\gamma}{\partial y}\right)-LN\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x}+\frac{\partial\alpha}{\partial z}\right)\right\}$$

$$+\frac{1}{4\pi}\iiint d\Omega\,\varepsilon\left\{\frac{\partial\alpha}{\partial x}(Y^2+Z^2)+\frac{\partial\beta}{\partial y}(X^2+Z^2)+\frac{\partial\gamma}{\partial z}(X^2+Y^2)-\right.$$

$$\left.-XY\left(\frac{\partial\alpha}{\partial y}+\frac{\partial\beta}{\partial x}\right)-YZ\left(\frac{\partial\beta}{\partial z}+\frac{\partial\gamma}{\partial y}\right)-XZ\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x}+\frac{\partial\alpha}{\partial z}\right)\right\}$$

$$+\frac{1}{4\pi}\iiint d\Omega \left\{\frac{1}{2}\alpha\frac{\partial}{\partial x}[\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)]+\right.$$

$$+\frac{1}{2}\beta\frac{\partial}{\partial y}[\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)]+$$

$$\left.+\frac{1}{2}\gamma\frac{\partial}{\partial z}[\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)]\right\}$$

$$=\frac{1}{4\pi A}\iint dS\left\{\cos nx(MZ-NY)+\cos ny(NX-LZ)+\cos nz(LY-MX)\right\}$$

$$-\iiint d\Omega\,(uX+vY+wZ),$$

worin ds ein Element der Oberfläche, n die innere Normale bedeuten.

3. Beschäftigen wir uns nun mit der physikalischen Deutung der einzelnen Glieder dieser Gleichung. Offenbar bedeutet das erste Glied links die zeitliche Aenderung der gesammten Volumenergie; das zweite und dritte Glied stellen offenbar die Arbeit der ponderomotorischen Kräfte dar, die als Drucke auf die Seiten eines elementaren Parallelepipedon $d\Omega$ wirksam sind.

Auf der rechten Seite stellt das erste Integral den Poynting'schen Ausdruck für die durch die Grenzfläche einströmende Energie dar, das zweite diejenige Energie, welche in Wärme nach dem Joule'schen Gesetz verwandelt wird. Es bleibt uns nur das Integral

$$\frac{1}{4\pi}\iiint d\Omega \Big\{ \frac{1}{2}\alpha\frac{\partial}{\partial x}[\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)]+$$
$$+\frac{1}{2}\beta\frac{\partial}{\partial y}[\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)]+$$
$$+\frac{1}{2}\gamma\frac{\partial}{\partial z}[\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)]\Big\}$$

übrig, von dessen Deutung auch der Gesammtwerth der ponderomotorischen Kräfte abhängt.

4. Bemerken wir aber, dass, wie unsere Integrale zeigen, die uns interessirenden Kräfte von α, β, γ explicite unabhängig sind und dass also dieselbe der Form nach unverändert bleiben sollen, auch wenn die Körpertheile in Ruhe, ebenso wenn die electromagnetischen Vorgänge statisch sind, so folgt unmittelbar, dass das genannte Integral nicht einfach als Arbeit der auf ein inneres Volumelement wirkenden Kräfte zu deuten ist.

Wir müssen vielmehr das Integral durch partielle Integration in zwei Ausdrücke theilen, von dessen nur der eine die in Betracht kommende Arbeit darstellt.

In dieser Weise bekommt man

$$-\frac{1}{8\pi}\iint dS\Big\{\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)\Big\}\times (\alpha\cos nx+\beta\cos ny+\gamma\cos nz)$$
$$-\frac{1}{8\pi}\iiint d\Omega\Big\{\mu(L^2+M^2+N^2)+\varepsilon(X^2+Y^2+Z^2)\Big\}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}+\frac{\partial\beta}{\partial y}+\frac{\partial\gamma}{\partial z}\right).$$

Das erste Glied ist nun als diejenige Energieströmung zu betrachten, die von der Bewegung der Materie abhängt und die also eine Erweiterung des Poynting'schen Satzes darstellt [1]; was aber das Volumintegral anbetrifft, so ist dasselbe mit den anderen die Arbeit darstellenden Integralen zu verbinden. Wir gelangen in dieser Weise zu dem zuerst von Hertz [2]) abgeleiteten Ausdruck der Arbeit von ponderomotorischen Kräften

[1]) Vgl. Wien. Wied. Ann. 47 p. 337, 1892.
[2]) Hertz, Wied. Ann. 41, p. 394, 1890.

$$\frac{1}{4\pi}\iiint d\Omega \Big\{ X_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + Y_y \frac{\partial \beta}{\partial y} + Z_z \frac{\partial \gamma}{\partial z} + X_y \Big(\frac{\partial \alpha}{\partial y} + \frac{\partial \beta}{\partial x}\Big) +$$
$$+ Y_z \Big(\frac{\partial \beta}{\partial z} + \frac{\partial \gamma}{\partial y}\Big) + Z_x \Big(\frac{\partial \gamma}{\partial x} + \frac{\partial \alpha}{\partial z}\Big)\Big\}$$

$$X_x = X_x' + X_x'' \text{ etc.} \quad X_y = X_y' + X_y'' \text{ etc.}$$

$$X_x' = \frac{\mu}{8\pi}(-L^2 + M^2 + N^2) \qquad X_y' = Y_x' = -\frac{\mu}{4\pi} LM$$

$$Y_y = \frac{\mu}{8\pi}(\quad L^2 - M^2 + N^2) \qquad Y_z' = Z_y' = -\frac{\mu}{4\pi} MN$$

$$Z_z' = \frac{\mu}{8\pi}(\quad L^2 + M^2 - N^2) \qquad Z_x' = X_z' = -\frac{\mu}{4\pi} LN$$

$$X_x'' = \frac{\varepsilon}{8\pi}(-X^2 + Y^2 + Z^2) \qquad X_y'' = Y_x' = -\frac{\varepsilon}{4\pi} XY$$

$$Y_y'' = \frac{\varepsilon}{8\pi}(\quad X^2 - Y^2 + Z^2) \qquad Y_z'' = Z_y'' = -\frac{\varepsilon}{4\pi} YZ$$

$$Z_z = \frac{\varepsilon}{8\pi}(\quad X^2 + Y^2 - Z^2) \qquad Z_x'' = X_z'' = -\frac{\varepsilon}{4\pi} ZX,$$

der nach der Ausführung der partiellen Integration die folgende Form annimmt:

$$-\iiint d\Omega \Big\{ \alpha \Big(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_x}{\partial y} + \frac{\partial Z_x}{\partial z}\Big) + \beta \Big(\frac{\partial X_y}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_y}{\partial z}\Big)$$
$$+ \gamma \Big(\frac{\partial X_z}{\partial x} + \frac{\partial Y_z}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z}\Big)\Big\}$$

$$-\iint dS \Big\{ \alpha (X_x \cos nx + X_y \cos ny + X_z \cos nz) +$$
$$\beta (Y_x \cos nx + Y_y \cos ny + Y_z \cos nz) +$$
$$\gamma (Z_x \cos nx + Z_y \cos ny + Z_z \cos nz)\Big\}$$

5. Wir schliessen daraus, dass die zur Untersuchung stehenden ponderomotorischen Kräfte sich in zwei Kräfte-arten zerlegen lassen: mit den Componenten

$$\Xi = -\frac{\partial X_x}{\partial x} - \frac{\partial Y_x}{\partial y} - \frac{\partial Z_x}{\partial z}$$

$$\mathrm{H} = -\frac{\partial X_y}{\partial x} - \frac{\partial Y_y}{\partial y} - \frac{\partial Z_y}{\partial z}$$

$$\mathrm{Z} = -\frac{\partial X_z}{\partial x} - \frac{\partial Y_z}{\partial y} - \frac{\partial Z_z}{\partial z}$$

die auf innere Volumelemente des Körpers wirkenden Kräfte, und mit den Componenten

$$\overline{\Xi}_n = -\overline{X}_x \cos nx - \overline{X}_y \cos ny - \overline{X}_z \cos nz$$

$$\overline{\mathrm{H}}_n = -\overline{Y}_x \cos nx - \overline{Y}_y \cos ny - \overline{Y}_z \cos nz$$

$$\overline{\mathrm{Z}}_n = -\overline{Z}_x \cos nx - \overline{Z}_y \cos ny - \overline{Z}_z \cos nz$$

die auf jeder Grenzfläche wirkenden, worin $\overline{X}_x, \ldots$ die Werthe von $X_x, \ldots$ unendlich nahe an der Grenzfläche von der Seite der inneren Normale n bedeuten.

6. Die Ausführung der Differentiation in den Ausdrücken von $\Xi, \ldots$ ergiebt nun

$$\Xi = \frac{\mu}{4\pi} L \left(\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z}\right) + \frac{\varepsilon}{4\pi} X \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right)$$
$$+ \frac{\mu}{4\pi} M \left(\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x}\right) \qquad + \frac{\varepsilon}{4\pi} Y \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right)$$
$$+ \frac{\mu}{4\pi} N \left(\frac{\partial L}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial x}\right) \qquad + \frac{\varepsilon}{4\pi} Z \left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)$$ und analog für H, Z.

Es sei unser Körper zunächst in Ruhe; wir lassen durch denselben sich eine electromagnetische Störung fortpflanzen, die durch bekannte Gleichungen

$$A\mu \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \qquad A\varepsilon \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} - 4\pi A u$$

$$A\mu \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} \qquad A\varepsilon \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z} - 4\pi A v$$

$$A\mu \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \qquad A\varepsilon \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x} - 3\pi A w$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0 \qquad \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0$$

dargestellt wird. Dann folgen die Werthe von Ξ, H, Z in der Form

$$\Xi = \frac{A\varepsilon\mu}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}(MZ - NY) + A\mu(Mw - Nv)$$

$$H = \frac{A\varepsilon\mu}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}(NX - LZ) + A\mu(Nu - Lw)$$

$$Z = \frac{A\varepsilon\mu}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}(LY - MX) + A\mu(Lv - Mu),$$

worin $u = \frac{X}{k}$, $v = \frac{Y}{k}$, $w = \frac{Z}{k}$ ist und k den specifischen Widerstand des Körpers bedeutet.

Um nun α, β, γ zu finden, sollen wir diese Kräfte, als *äussere* Kräfte in die bekannten Differentialgleichungen der Bewegung elastischer Körper einführen; in gleicher Weise müssen $\overline{\Xi}_{n}$, $\overline{H}_{n}$, $\overline{Z}_{n}$ als äussere Kräfte in die Grenzbedingungen der elastischen Druckkräfte eingesetzt werden. Sind dabei X, ... N periodisch veränderlich, so wird dasselbe auch für α, β, γ der Fall, so dass wir im Allgemeinen elastische Schwingungen erhalten werden. Da aber, wie schon v. HELMHOLTZ [1]) bemerkt hatte, Ξ, ... $\overline{Z}_{n}$ Grössen zweiten Grades und bei regelmässigen Lichtschwingungen verschwindend kleine zweiter Ordnung sind, so werden auch α, β, γ ebenso klein und wir können daher den Einfluss von α, β, γ auf L, M, N, X, Y, Z auch für die best evacuirte Räume ausser Acht lassen [2]). Nur für den reinen Aether (sogar ohne Beharrungsvermögen) wäre die von diesen Kräften herrührende Bewegung zu untersuchen, wie es von v. HELMHOLTZ gethan worden ist.

7. Nach diesen Ueberlegungen bieten für uns die momentanen Werthe von Ξ, ... $\overline{\Xi}_{n}$, ..., also auch von X_{x}, ... kein Interesse dar; wir werden daher unsere Aufgabe in der Weise beschränken können, dass wir immer nur die mittleren Werthe der Kräfte für die ganze Schwingungsperiode in Rechnung ziehen.

Wir nehmen ferner an, dass L, M, N, X, Y, Z die Form

$$a \cos\left(b - \frac{2\pi t}{T}\right)$$

[1]) v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. 53 p. 139, 1894.

[2]) HERTZ, Wied. Ann. 41 p. 398, 1890.

haben, worin a, b Functionen der Coördinaten sind, von der Zeit aber unabhängig; dann reducirt sich die Berechnung der Mittelwerthe von Ξ,... auf die Integration der Ausdrücke von der Form

$$\frac{1}{T}\int_t^{t+T} A\frac{\partial}{\partial t}\left\{\cos\left(b-\frac{2\pi t}{T}\right)\cos\left(b'-\frac{2\pi t}{T}\right)\right\}dt +$$

$$+\frac{1}{T}\int_t^{t+T} B\cos\left(b-\frac{2\pi t}{T}\right)\cos\left(b'-\frac{2\pi t}{T}\right)dt,$$

was offenbar giebt

$$\frac{B}{2}\cos(b-b').$$

Es können also bei den gewöhnlichen Lichtschwingungen die Mittelwerthe von Ξ,... nur dann verschwinden, wenn

$$\frac{MZ-NY}{k}=0,\quad \frac{NX-LZ}{k}=0,\quad \frac{LY-MX}{k}=0,$$

also wenn entweder

$$MZ-NY=0,\quad NX-LZ=0,\quad LY-MX=0,$$

oder

$$k=\infty.$$

Da ferner $MZ-NY$,... die Componenten des bekannten Poynting'schen Vectors darstellen, so sehen wir daraus, dass *auch in den Leitern* die Werthe von Ξ,... innig mit der Bewegung der Energie verbunden sind [1]).

Von jetzt ab wollen wir im Weiteren unter X_x, ... $\bar{\Xi}$, ... Ξ_n, ... X^2 ... immer die in der angegebenen Weise berechneten Mittelwerthe verstehen.

8. Wir stellen uns nun zwei sich an der Ebene $z=0$ angrenzende

[1]) Vgl. v. Helmholtz, Wied. Ann. 53 p. 139, 1894.

Medien vor und wählen die yz-Ebene für die Einfallsebene einer linear-polarisirten ebenen Lichtwelle, so dass wir setzen

$$Y = Z = 0, \qquad L = 0.$$

Von der Seite der negativen z liege ein *nichtleitendes* Medium, für welches offenbar gilt

$$\Xi = 0, \qquad \mathrm{H} = 0, \qquad \mathrm{Z} = 0$$

$$X_x = \frac{\mu}{8\pi}(\ \ M^2 + N^2) - \frac{\varepsilon}{8\pi}X^2\ ,\ X_y = 0,$$

$$Y_y = \frac{\mu}{8\pi}(-M^2 + N^2) - \frac{\varepsilon}{8\pi}X^2\ ,\ Y_z = -\frac{\mu}{4\pi}MN,$$

$$Z_z = \frac{\mu}{8\pi}(\ \ M^2 - N^2) - \frac{\varepsilon}{8\pi}X^2\ ,\ Z_x = 0,$$

und an der Ebene $z = 0$, wo $\cos nz = -1$ ist, haben wir

$$\overline{\Xi}_n = 0, \qquad \overline{\mathrm{H}}_n = +Y_z, \qquad \mathrm{Z}_n = +Z_z.$$

Beziehen sich X_0^2, M_0^2, N_0^2 auf die auffallenden, X_r^2, M_r^2, N_r^2 auf die an der Ebene $z = 0$ reflectirten Strahlen, so ist für die Mittelwerthe

$$M^2 = M_o^2 + M_r^2, \qquad N^2 = N_r^2 + N_r^2, \qquad X^2 = X_r^2 + X_r^2;$$

ferner ist bekanntlich

$$\frac{\mu}{8\pi}(M_o^2 + N_o^2) = \frac{\varepsilon}{8\pi}X_r^2 = \frac{e_o}{2}, \qquad \frac{\mu}{8\pi}(M_r^2 + N_r^2) = \frac{\varepsilon}{8\pi}X_r^2 = \frac{e_r}{2},$$

worin e_o, e_r die mittlere Energie in der Volumeneinheit der entsprechenden Strahlen bedeuten.

Beträgt der Einfallswinkel Φ so folgt

$$\begin{aligned}
X_x &= 0 &,\quad X_y &= 0,\\
Y_y &= (e_o + e_r)\sin^2\Phi &,\quad Y_z &= \tfrac{1}{2}(e_o - e_r)\sin 2\Phi,\\
Z_z &= (e_o + e_r)\cos^2\Phi &,\quad Z_x &= 0,
\end{aligned}$$

woraus wir ersehen, dass diese Werthe von den Coordinaten unabhängig sind. Dann ist auch an der Ebene $z = 0$

$$\overline{X}_x = 0, \qquad \overline{X}_y = 0,$$

$$\overline{Y}_y = (e_o + e_r)\, sin^2 \Phi, \qquad \overline{Y}_z = \tfrac{1}{2}(e_o - e_r)\, sin\, 2\, \Phi,$$

$$\overline{Z}_z = (e_o + e_r)\, cos^2 \Phi, \qquad \overline{Z}_x = 0,$$

und folglich

$$\overline{\Xi}_n = 0, \qquad \overline{\mathrm{H}}_n = \tfrac{1}{2}(e_o - e_r)\, sin\, 2\Phi, \qquad \overline{Z}_n = (e_o + e_r)\, cos^2\Phi.$$

9. Die Reflexionsebene erleidet also einen *von dem auffallenden und reflectirten Lichte herrührenden schiefen Druck* p in der Einfallsebene, dessen Richtung mit der Z-Axe einen Winkel ψ bildet, so dass

$$tg\psi = \frac{e_o - e_r}{e_o + e_r}\, tg\Phi,$$

$$p = cos\,\Phi \sqrt{e_o^2 + e_r^2 + e_o e_r\, cos\, 2\Phi}.$$

Führen wir das Reflexionsvermögen J_Φ der Ebene $z = 0$ ein, so folgt $e_r = J_\Phi e$, und

$$tg\psi = \frac{1 - J_\Phi}{1 + J_\Phi}\, tg\,\Phi$$

$$p = e_o\, cos\,\Phi \sqrt{1 + J_\Phi^2 + 2 J_\Phi\, cos\, 2\,\Phi}.$$

Für den Fall *vollkommener Reflexion* haben wir $J_\Phi = 1$ und

$$\psi = 0$$

$$p = 2\, e_o\, cos^2\Phi;$$

für *vollkommene Absorption* wird $J_\Phi = 0$ und

$$\psi = \Phi$$

$$p = e_o\, cos\,\Phi;$$

endlich für *normale Incidenz* ist

$$\psi = 0$$

$$p = e_o(1 + J_o).$$

Daraus folgt gerade das Resultat von MAXWELL für $J_0 = 0$, und von BOLTZMANN für $J_0 = 1$.

10. Nun haben wir bisher die Wellenbewegung an der Seite der positiven z ganz ausser Acht gelassen; jetzt sollen auch hier wirkende ponderomotorische Kräfte untersucht werden.

Das Medium mit $z > 0$ sehen wir als eine Platte an, deren Dicke h so gross ist, dass kein in die Platte gebrochener Strahl aus derselben heraustritt.

Ferner bemerken wir Folgendes. X, M, N sind Functionen von y, z, t und dabei treten y, t nur unter dem Zeichen von *cosin* resp. *sin* auf. Dann sind die Mittelwerthe von X^2, M^2, N^2, folglich auch von X_x.., von y unabhängig. Es ergeben sich daraus die ponderomotorischen Kräfte im Inneren der Platte

$$\Xi = 0, \qquad H = -\frac{\partial Y_z}{\partial z}, \qquad Z = -\frac{\partial Z_z}{\partial z}$$

und an der Ebene $z = 0$, worin $\cos nz = 1$ ist,

$$\overline{\Xi}_n = 0; \qquad \overline{H}_n = -\overline{Y}_z; \qquad \overline{Z}_n = -\overline{Z}_z.$$

Wir nehmen an, die Platte sei als Ganzes in der Richtung der z-Axe frei beweglich; dann setzen sich die dieselbe bewegenden Kräfte, auf die Einheit der Fläche bezogen, zu einer Resultirenden zusammen, deren Componenten resp. sind

$$\overline{H}_n + \int_0^h \overline{H}\, dz \quad \text{und} \quad \overline{Z}_n + \int_0^h \overline{Z}\, dz$$

oder

$$-\overline{Y}_z + \int_0^h \frac{\partial \overline{Y}_z}{\partial z} dz \text{ und } -\overline{Z}_z - \int_0^h \frac{\partial \overline{Z}_z}{\partial z} \partial z,$$

was offenbar 0 gibt, da für $z = h$ $\overline{Y}_z$ und $\overline{\Xi}$ verschwinden.

Die Lichtbewegung in einer vollkommen absorbirenden Platte giebt

keine dieselbe in der Richtung der z-Axe bewegende ponderomotorische Kraft [1]).

11. Wir wollen noch den Fall einer vollkommen durchsichtigen Platte untersuchen, und zwar sei für $z > h$ wieder dasselbe Medium, wie für $z < 0$.

Der Einfachheit wegen nehmen wir jetzt $\Phi = 0$, also betrachten nur den Fall der normalen Incidenz. Beziehen sich dan e_r, e_1, e_d auf die Strahlen im ersten Medium, resp in der Platte und in dem zweiten Medium, so haben wir, wie leicht zu ersehen, folgende Werte der Oberflächenkräfte; da jetzt wieder $\Xi = H = Z = 0$ ist,

$$z = 0, \quad \text{Erstes Medium:} \quad Z_n = e_0 + e_r, \quad \cos nz = -1,$$

$$z = 0, \quad \text{Platte:} \quad Z_n = -e_1, \quad \cos nz = +1.$$

$$z = h, \quad \text{Platte:} \quad \bar{Z}_n = +e_1, \quad \cos nz = -1,$$

$$z = h, \quad \text{Zweites Medium:} \quad \bar{Z}_n = -e_d, \quad \cos nz = +1.$$

Da nun

$$e_0 = e_r + e_d,$$

$$e_1 = N e_d$$

ist, so folgt

$$z = 0: \qquad Z_0 = e_o + e_r - N e_d,$$

$$\bar{Z}_h = (N-1) e_d$$

und beträgt der Werth des „Lichtdrucks"

$$p = \bar{Z}_o + Z_h = 2\,(e_o - e_d).$$

---

[1]) Es ist leicht zu finden, dass in diesem Fall ein Drehungsmoment M_x existirt, welches die Platte um die x-Axe zu drehen strebt, $M_x = s \int_0^h Y_z\,dz$, worin s die beleuchtete Fläche der Platte bedeutet, und dieselbe als eine runde Scheibe betrachtet wird mit dem Coordinatenanfang in der Mitte. Dieses Drehungsmoment ist von ganz anderen Grössenordnung als p, da dasselbe proportional der Wellenlänge ist.

Bekanntlich ist

$$e_d = e_0 \frac{1 - J_0}{1 + J_0},$$

und daher wird

$$p = e_0 \frac{4 J_0}{1 + J_0}.$$

Bei $J_0 = \frac{1}{3}$ würde folgen $p = e_0$, gerade wie in dem Falle einer absolut schwarzen Fläche [1]).

12. Für den zweiten Hauptfall der Polarisation müssen wir

$$M = 0, \qquad N = 0, \qquad X = 0$$

setzen, d. i.:

$$X_x = \frac{\varepsilon}{8\pi}(\quad Y^2 + Z^2) - \frac{\mu}{8\pi} L^2, \qquad X_y = 0,$$

$$Y_y = \frac{\varepsilon}{8\pi}(-Y^2 + Z^2) + \frac{\mu}{8\pi} L^2, \qquad Y_z = -\frac{\varepsilon}{4\pi} YZ,$$

$$Z_z = \frac{\varepsilon}{8\pi}(\quad Y^2 - Z^2) + \frac{\mu}{8\pi} L^2, \qquad Z_x = 0,$$

und bekommen wir die früheren Werthe von $X_x, \ldots$ nur mit dem Unterschiede, dass e_r einen anderen numerischen Werth darstellt. Daraus ist zu schliessen, dass alle unsere Resultate auch jetzt bestehen bleiben. Dann aber ist auch ein directer Uebergang zu dem Falle des natürlichen Lichtes erlaubt: nur muss man unter e_0, e_r, J_Φ die entsprechenden Grössen für natürliches Licht verstehen.

13. Ein ganz besonderes Interesse bietet der Fall dar, wenn das auffallende Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt unter dem Polarisationswinkel $\bar{\Phi}$ auffällt.

[1]) Für die schiefe Incidenz würden sich auch hier die Drehungsmomente ergeben. Wir behalten uns vor bei einer anderen Gelegenheit zu dieser Frage wieder zukehren.

Dann bekommen wir keine Reflexion, so dass

$$e_d = e_0$$

wird und wir haben:

$z = o$ Erstes Medium: $\bar{H}_n = \frac{1}{2} e_0 \sin 2\bar{\Phi}, \quad \bar{Z}_n = e_0 \cos^2 \bar{\Phi},$

$z = o$ Platte: $\bar{H}_n = -\frac{1}{2} e_1 \sin 2\bar{\Phi}_1, \quad \bar{Z}_n = -e_1 \cos^2 \bar{\Phi}_1,$

$z = h$ Platte: $\bar{H}_n = \frac{1}{2} e_1 \sin 2\bar{\Phi}_1, \quad \bar{Z}_n = e_1 \cos^2 \bar{\Phi}_1,$

$z = h$ Zweites Medium: $H_n = -\frac{1}{2} e_0 \sin 2\bar{\Phi}, \quad \bar{Z}_n = -e_0 \cos^2 \bar{\Phi},$

Daraus folgt

$$\bar{H}_0 = -\bar{H}_h = \frac{1}{2} e_0 \sin 2\bar{\Phi} - \frac{1}{2} e_1 \sin 2\bar{\Phi}_1,$$

$$\bar{Z}_0 = -\bar{Z}_h = e_0 \cos^2 \bar{\Phi} - e_1 \cos^2 \bar{\Phi}_1;$$

da aber

$$e_1 = e_0 \frac{\sin \bar{\Phi}}{\sin \bar{\Phi}_1}$$

ist, so bekommen wir

$$\bar{H}_0 = -H_h = e_0 \sin \bar{\Phi} (\cos \bar{\Phi} - \cos \bar{\Phi}_1),$$

$$\bar{Z}_0 = -\bar{Z}_h = e_0 \left(\cos^2 \bar{\Phi} - \cos^2 \bar{\Phi}_1 \frac{\sin \bar{\Phi}}{\sin \bar{\Phi}_1} \right).$$

Es existirt also in diesem Falle keine Kraft, die die Platte in der z-Axe zu bewegen strebt. Die berechneten ponderomotorischen Krafte können die Platte nur *drehen*.

17. Da ferner jetzt

$$\bar{\Phi} + \bar{\Phi}_1 = 90^\circ, \; tg\,\bar{\Phi} = N, \; tg\,\bar{\Phi}_1 = \frac{1}{N}, \; \cos \bar{\Phi}_1 = \sin \Phi_1, \; \sin \bar{\Phi}_1 = \cos \bar{\Phi},$$

$$\sin \bar{\Phi} = \frac{N}{\sqrt{1+N^2}}, \; \cos \bar{\Phi} = \frac{1}{\sqrt{1+N^2}},$$

ist, so berechnen wir leicht

$$\bar{H}_0 = -\bar{H}_h = -e_0 \frac{N(N-1)}{N^2+1},$$

$$\bar{Z}_0 = -\bar{Z}_h = -e_0 \frac{N^3-1}{N^2+1},$$

$$tg\,\bar{\psi} = \frac{\bar{H}_0}{\bar{Z}_0} = \frac{N(N-1)}{N^3-1} = tg\,\Phi \frac{1}{N^2+N+1};$$

setzen wir

$$\bar{f}_0 = -\bar{f}_h = \sqrt{\bar{H}_0^{\,2} + \bar{Z}_0^{\,2}},$$

so folgt

$$\bar{f}_0 = -\bar{f}_h = -e_0 \frac{N-1}{N^2+1} \sqrt{N^2 + (N^2+N+1)^2}.$$

Für Glas würde $N = 1.5$ sein; dann berechnet man

$$\bar{f}_0 = -\bar{f}_h = -0.74 . e_0,$$

$$\bar{\psi} = 17^\circ.5 .$$

Offenbar ist das gewonnene Kräftepaar eine ganz neue Folgerung der electromagnetischen Lichttheorie.

Kasan, *October* 1900.

UEBER DIE ABLEITUNGEN DES THERMODYNAMISCHEN POTENTIALS NACH T UND p BEI ZUSAMMENGESETZTEN KOMPONENTEN

VON

J. J. VAN LAAR.

1) Nehmen wir mit MAX PLANCK als Wärmefunction an das durch —T dividierte thermodynamische Potential Z von GIBBS und DUHEM, und nennen wir diese Function Ψ einfach *Potential*, so ist

$$\Psi = -\frac{Z}{T} = S - \frac{1}{T}(E + pV) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Hieraus geht hervor:

$$d\Psi = dS - \frac{1}{T}(dE + p\,dV + V\,dp) + \frac{1}{T^2}(E + pV)\,dT,$$

oder weil

$$dE = T\,dS - p\,dV - \Sigma(\mu_1\,dn_1),$$

auch

$$d\Psi = \frac{1}{T^2}(E + pV)\,dT - \frac{V}{T}\,dp + \Sigma(\psi_1\,dn_1) \ldots\ldots\ldots (2)$$

In diesen Beziehungen ist S die totale Entropie, E die totale Energie und V das totale Volum des Systems. Weiter ist p der Druck, T die absolute Temperatur, und sind die Grössen μ_1, μ_2, etc. die sogenannten *molecularen* thermodynamischen Potentiale der Komponenten, von welchen n_1, n_2, etc. die Molecülzahlen sind. Statt $-\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_2}{T}$, etc. ist gesetzt

ψ_1, ψ_2, etc., sodass die Grössen ψ_1, ψ_2, etc. nichts anderes sind als die *molecularen* (PLANCK'schen) Potentiale, definirt durch

$$\psi_1 = \frac{\partial \Psi}{\partial n_1}, \quad \psi_2 = \frac{\partial \Psi}{\partial n_2}, \text{ etc.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Auch folgt aus (2), dass

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mathrm{T}} = \frac{1}{\mathrm{T}^2}(E + pV); \quad \frac{\partial \Psi}{\partial p} = -\frac{V}{\mathrm{T}}, \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

wobei also *alle Molecülzahlen n* neben p oder T konstant vorausgesetzt werden. Diese fundamentalen Beziehungen (4) sind es, mit welchen wir uns im Folgenden speziell beschäftigen wollen.

2) Setzen wir dabei voraus, dass einige oder alle Komponenten des Systems, von welchen die Molecülzahlen durch n_1, n_2, etc. bezeichnet wurden, *zusammengesetzt* sind. Denken wir nur an das allbekannte Beispiel, dass ein *Salz* in *Wasser* gelöst ist. Die Molecülzahl des Wassers ist dann n_1, diejenige des Salzen n_2, aber beide Komponenten sind zusammengesetzt. Im Wasser befinden sich *einfache* Wassermolecüle und *komplexe* (*Doppel*)molecüle; das Salz ist theilweise *electrolytisch dissociiert*, und es sind *elektrisch neutrale* Molecüle, und *positive* und *negative Ionen* vorhanden. Ist der Dissociationsgrad der Salzmolecüle α, der Dissociationsgrad der Doppelmolecüle des Wassers β, so sind also vorhanden:

$(1-\beta)\,n_1$ Doppelmolecüle Wasser	$(1-\alpha)\,n_2$ neutrale Molecüle Salz
$2\beta n_1$ einfache Molecüle "	$\overset{+}{\nu}\,\alpha\,n_2$ positive Ionen
	$\overset{-}{\nu}\,\alpha\,n_2$ negative "

n_1 bezieht sich dann auf die Wassermolecüle, alle als Doppelmolecüle gerechnet, n_2 auf die Salzmolecüle, alle als neutrale gerechnet. $\overset{+}{\nu}$ und $\overset{-}{\nu}$ sind die Anzahlen der Ionen, in welche sich ein neutrales Salzmolecül spaltet.

In ähnlicher Weise denken wir uns nun fortan einige oder alle Komponenten unseres Systems zusammengesetzt, und wir bezeichnen die verschiedenen dabei vorkommenden *Dissociationsgrade* mit α, β, γ, etc.

3) Differenzieren wir jetzt die Function Ψ *total* nach T, d. h. wir setzen voraus, dass dabei zwar p und *alle* n_1, n_2, etc. ungeändert bleiben, aber dasz — wie das in Wirklichkeit geschieht — die Dissociationsgrade α, β, etc alle mit der Temperatur *mitveränderen.* Wir bezeichnen nl. mit $\frac{d\Phi}{dT}$ (Φ eine beliebige Function) die Operation:

$$\frac{d\Phi}{dT} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T} + \frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\frac{d\beta}{dT} + \ldots\right)_{p, n_1, n_2 \ldots}$$

Ebenso $\frac{d\Phi}{dp}, \frac{d\Phi}{dn_1}, \frac{d\Phi}{dn_2}$, etc, sodass z. B.:

$$\frac{d\Phi}{dn_1} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_1} + \frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\frac{d\alpha}{dn_1} + \frac{\partial\Phi}{\partial\beta}\frac{d\beta}{dn_1} + \ldots\right)_{T, p, n_2, n_3 \ldots}$$

Für unsere Function Ψ bekommen wir somit:

$$\frac{d\Psi}{dT} = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial T} + \frac{\partial\Psi}{\partial\alpha}\frac{d\alpha}{dT} + \frac{\partial\Psi}{\partial\beta}\frac{d\beta}{dT} + \ldots\right)_{p, n_1, n_2 \ldots}$$

Nun ist nach (4) $\left(\frac{\partial\Psi}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2 \ldots} = \frac{1}{T^2}(E + pV)$. Aber es ist leicht einzusehen, dass

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha} = 0; \quad \frac{\partial\Psi}{\partial\beta} = 0; \text{ etc.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Denn bei den verschiedenen Dissociationsgleichgewichten ändert sich das *totale* Potential Ψ nicht mehr, wenn die Dissociationsgrade sich virtuell änderen (Gleichgewichtsprincip). Es bleibt also übrig:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dT} &= \frac{\partial\Psi}{\partial T} = \frac{1}{T^2}(E + pV) \\ \text{Ebenso wird} \quad \frac{d\Psi}{dp} &= \frac{\partial\Psi}{\partial p} = -\frac{V}{T} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4a)$$

Jetzt differenzieren wir diese Beziehungen ($4a$) *total* nach n_1 (wobei sich also wiederum α, β, etc. ändern). Die Dissociationsgleichgewichte bleiben dann nl. bestehen, und die Glieder $\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha}, \frac{\partial\Psi}{\partial\beta}$, etc. *bleiben* $= 0$, sodass auch die Beziehungen ($4a$) wahr bleiben. So müssen in unserem

obigen Beispiel von Salz in Wasser gelöst bei Aenderung von T auch α und β geändert werden, damit die beiden Dissociationsgleichgewichte wieder hergestellt werden. Wir bekommen somit:

$$\frac{d}{dn_1}\left(\frac{d\Psi}{d\mathrm{T}}\right)=\frac{1}{\mathrm{T}^2}\left(\frac{dE}{dn_1}+p\frac{dV}{dn_1}\right).$$

Aber da

$$\frac{d}{dn_1}\left(\frac{d\Psi}{d\mathrm{T}}\right)=\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{d\Psi}{dn_1}\right),$$

weil beide Differentialquotienten, sowohl nach T als nach n_1, *totale* waren, so ist auch:

$$\frac{d}{d\mathrm{T}}\left(\frac{d\Psi}{dn_1}\right)=\frac{1}{\mathrm{T}^2}\left(\frac{dE}{dn_1}+p\frac{dV}{dn_1}\right).$$

Nun ist

$$\frac{d\Psi}{dn_1}=\frac{\partial\Psi}{\partial n_1}+\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha}\frac{d\alpha}{dn_1}+\ldots=\psi_1,$$

nach (3) und (5). Schreiben wir dann zur Abkürzuug auch e_1 und v_1 statt $\frac{\partial E}{dn_1}$ und $\frac{dV}{dn_1}$ (welche Grössen jedoch *nicht* $=\frac{\partial E}{\partial n_1}$ und $\frac{\partial V}{\partial n_1}$ sind), so wird:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d\psi_1}{d\mathrm{T}}&=\frac{1}{\mathrm{T}^2}(e_1+pv_1)\\ \text{und gleichfalls}\qquad\frac{d\psi_1}{dp}&=-\frac{v_1}{\mathrm{T}}\end{aligned}\right\},\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (6)$$

und ähnliche Beziehungen für $\frac{d\psi_2}{d\mathrm{T}}$, $\frac{d\psi_2}{dp}$, etc., wenn *total* nach n_2, etc. differenziert wird.

4) Wir nehmen jetzt irgend welche Reaction zwischen einigen Komponenten (in einer oder in mehreren Phasen) an, dann ist bekanntlich bei Gleichgewicht:

$$\Sigma(\nu_1\,\psi_1)=0,\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (7)$$

wobei ν_1, ν_2, etc. die in der Reactionengleichung vorkommenden Koëfficienten sind (negativ gerechnet beim verschwindenden System).

Das erste Glied dieser Beziehung, *total* nach T und p differenziert, giebt also mit Rücksicht auf (6):

$$\left.\begin{aligned}\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Psi_1}{dT}\right) &= \frac{1}{T_2}\left[\Sigma(\nu_1 e_1) + p\Sigma(\nu_1 v_1)\right] \\ \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Psi_1}{dp}\right) &= -\frac{1}{T}\Sigma(\nu_1 v_1)\end{aligned}\right\}.$$

Hierin ist nun $\Sigma(\nu_1 e_1) = \Sigma\left(\nu_1 \frac{dE}{dn_1}\right)$ die *totale* Aenderung der *Energie* pro Aequivalent, wenn eine unendlich geringe Menge des einen Systems in das andere übergeht, wobei sich also auch α, β, etc. ändern, und wir bezeichnen diese Grösse mit ΔE. Ebenso bezeichnen wir die *totale Volumänderung* $\Sigma(\nu_1 v_1)$ mit ΔV, und wir bekommen:

$$\left.\begin{aligned}\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Psi_1}{dT}\right) &= \frac{1}{T^2}(\Delta E + p\Delta V) = \frac{Q}{T^2} \\ \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\Psi_1}{dp}\right) &= -\frac{\Delta V}{T}\end{aligned}\right\}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

wenn statt $\Delta E + p\Delta V$ noch geschrieben wird Q, die *absorbierte moleculare Wärme* (in *Arbeitseinheiten* ausgedrückt).

Das sind die allgemeinen Formeln für die Aenderungen nach T und p bei beliebigen Reactionen, wenn dabei *zusammengesetzte* Komponenten betheiligt sind. Dieselben wurden zum ersten Male für den weniger allgemeinen Fall, dass die Komponenten *einheitlich* sind, im Jahre 1892 von mir hergeleitet [1]), nachdem MAX PLANCK [2]) im Jahre 1887 dieselben schon für *verdünnte* Lösungen aufgestellt hatte. Im Obigen habe ich die berühmten Formeln zum ersten Male für den Fall, dass die Komponenten zusammengesetzt sind, streng bewiesen [3]), und es ergiebt sich aus meinen Herleitungen, dass man in diesem Fall immer *totale* Differentialquotienten nach T, p, n_1, n_2, etc. benutzen muss, wobei neben diesen Veränderlichen auch α, β, γ, etc. mitveränderen.

---

[1]) Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 10, p. 242 (1892).

[2]) WIED. ANN., Bd. 30, p. 562; Bd. 31, p. 189; Bd. 32, p. 462 (1887); Bd. 34, p. 139 (1888).

[3]) Schon in einem Aufsatz in den Archives du Musée Teyler vom Jahre 1898 gab ich dafür einen Beweis, doch ist der obige Beweis strenger und vollkommen einwandsfrei.

Es ist wohl kaum bedürflich noch einmal darauf hinzuweisen, dass in (8) immer $Q = \Delta E + p \Delta V$ vorkommt, und nicht einfach $q = \Delta E$, wie unbegreiflicher Weise noch immer in einigen Aufsätzen gefunden wird.

5) In den Relationen (7) und (8) dürfen überall ψ_1, ψ_2, etc. durch $\overset{\circ}{\psi}_1, \overset{\circ}{\psi}_2$, etc. ersetzt werden, wenn $\overset{\circ}{\psi}_1, \overset{\circ}{\psi}_2$, etc. sich auf die *nicht-dissociierten* Anteile der zusammengesetzten Komponenten beziehen. Es ist z. B. bei der elektrolytischen Dissociation eines Salzes:

$$\psi_1 = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial n_1}\right)_{\alpha, \beta \ldots} = \frac{\partial \Psi}{\partial \overset{\circ}{n}_1} \frac{d\overset{\circ}{n}_1}{dn_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial \overset{+}{n}_1} \frac{d\overset{+}{n}_1}{dn_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial \overset{-}{n}_1} \frac{d\overset{-}{n}_1}{dn_1},$$

oder da $\overset{\circ}{n}_1 = (1-\alpha)\, n_1$, $\overset{+}{n}_1 = \overset{+}{\nu}\, \alpha\, n_1$, $\overset{-}{n}_1 = \overset{-}{\nu} \alpha\, n_1$, auch:

$$\psi_1 = (1-\alpha)\, \overset{\circ}{\psi}_1 + \overset{+}{\nu}\, \alpha\, \overset{+}{\psi}_1 + \overset{-}{\nu}\, \alpha\, \overset{-}{\psi}_1\,,$$

oder $$\psi_1 = \overset{\circ}{\psi}_1 + \alpha\left(-\overset{\circ}{\psi}_1 + \overset{+}{\nu}\, \overset{+}{\psi}_1 + \overset{-}{\nu}\, \overset{-}{\psi}_1\right).$$

Aber beim *Dissociationsgleichgewicht* ist $-\overset{\circ}{\psi}_1 + \overset{+}{\nu}\, \overset{+}{\psi}_1 + \overset{-}{\nu}\, \overset{-}{\psi}_1 = 0$, sodass

$$\psi_1 = \overset{\circ}{\psi}_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Und ebenso für alle möglichen Dissociationsprocessen. Wir schreiben also statt (7) und (8):

$$\Sigma\left(\nu_1\, \overset{\circ}{\psi}_1\right) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7a)$$

und $$\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\overset{\circ}{\psi}_1}{dT}\right) = \frac{Q}{T^2}; \quad \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\overset{\circ}{\psi}_1}{dp}\right) = -\frac{\Delta V}{T}, \quad \ldots\ldots \quad (8a)$$

da bei der *totalen* Differenzierung nach T und p die Dissociationsgleichgewichte bestehen bleiben, und somit $\psi_1 = \overset{\circ}{\psi}_1$, $\psi_2 = \overset{\circ}{\psi}_2$, etc. *bleibt*.

Schreiben wir jetzt:

$$\overset{\circ}{\psi}_1 = \overset{\circ}{\psi}_1{}' - R \log \overset{\circ}{c}_1\,; \quad \overset{\circ}{\psi}_2 = \overset{\circ}{\psi}_2{}' - R \log \overset{\circ}{c}_2\,; \text{ etc.},$$

wo $\overset{\circ}{c}_1$, $\overset{\circ}{c}_2$, etc. die *molekularen* Konzentrationen der Komponenten bezeichnen, nl.

$$\overset{\circ}{c}_1 = \frac{\overset{\circ}{n}_1}{\Sigma \overset{\circ}{n}_1 + \Sigma \overset{\circ}{n}_2 + \ldots}; \quad \overset{\circ}{c}_2 = \frac{\overset{\circ}{n}_2}{\Sigma \overset{\circ}{n}_1 + \Sigma \overset{\circ}{n}_2 + \ldots}; \text{ etc.}$$

Wir bekommen dann statt $\Sigma(\nu_1 \overset{\circ}{\psi}_1) = 0$ die Beziehung

$$\Sigma(\nu_1 \overset{\circ}{\psi}_1{}') - R\,\Sigma(\nu_1 \log \overset{\circ}{c}_1) = 0,$$

oder wenn gesetzt wird

$$\Sigma(\nu_1 \overset{\circ}{\psi}_1{}') = R \log K, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

die bekannte Relation

$$\Pi(\overset{\circ}{c}_1{}^{\nu_1}) = K. \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Nun wird oft der bei zusammengesetzten Komponenten verhängnissvolle Fehler gemacht, die Relationen (8), oder (8*a*), welche im allgemeinen nur für die Functionen ψ oder $\overset{\circ}{\psi}$ gültig sind, *auf die Functionen* ψ' *oder* $\overset{\circ}{\psi}{}'$ *zu übertragen*, und zu schreiben:

$$\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\overset{\circ}{\psi}_1{}'}{dT}\right) = \frac{Q}{T^2}; \quad \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\overset{\circ}{\psi}_1{}'}{dp}\right) = -\frac{\Delta V}{T},$$

oder mit Rücksicht auf (10):

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}; \quad \frac{d \log K}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT}. \ldots\ldots \quad (12)$$

Offenbar trifft dieses *nur bei einheitlichen Komponenten* zu. Denn alsdann sind in

$$\Sigma\left(\nu_1 \frac{d\overset{\circ}{\psi}_1}{dT}\right) = \Sigma\left(\nu_1 \frac{d\overset{\circ}{\psi}_1{}'}{dT}\right) - R\,\Sigma\left(\nu_1 \frac{d \log \overset{\circ}{c}_1}{dT}\right)$$

die Grössen $\frac{d \log \overset{\circ}{c}_1}{dT}$, etc. alle $= 0$, da $\overset{\circ}{c}_1$, $\overset{\circ}{c}_2$, etc. bei einheitlichen Komponenten nicht mehr *direct* von T abhängig sind, weil darin die Grössen α, β, etc. dann nicht mehr vorkommen. Bezeichnet doch z. B. $\frac{d \log \overset{\circ}{c}_1}{dT}$

wie wir wissen $\left(\frac{\partial \log \overset{\circ}{c}_1}{\partial T} + \frac{\partial \log \overset{\circ}{c}_1}{\partial x}\frac{dx}{dT} + \text{etc.}\right)_{p, n_1, n_2 \ldots}$ und darin ist zwar immer $\frac{\partial \log \overset{\circ}{c}_1}{\partial T} = 0$, doch nur bei einheitlichen Komponenten sind auch die Grössen $\frac{\partial \log \overset{c}{c}_1}{\partial x}, \frac{\partial \log \overset{c}{c}_1}{\partial \beta}$, etc. $= 0$. Die berühmten Relationen (12), welche zuerst von VAN 'T HOFF für verdünnte Lösungen und Systeme hergeleitet sind, gelten also strenge *nur bei einheitlichen Komponenten*. Im Falle von *zusammengesetzten* Komponenten müssen dieselben durch 8 oder (8*a*) ersetzt werden.

6) Zum Schluss werde ich an einem Beispiel zeigen in wie höchst einfacher Weise durch die Relationen (8*a*) verschiedene Aufgaben gelöst werden. Sei z. B die Beziehung zwischen *Lösungswärme* und *Löslichkeit* verlangt bei Lösungen von Elektrolyten.

Die Gleichgewichtsbedingung, wenn festes Salz mit dem Salz in der Lösung in Gleichgewicht steht, lautet nach (7*a*), wenn ψ_2 sich auf das feste Salz bezieht:

$$-\psi_2 + \overset{\circ}{\psi}_1 = 0,$$

da nach (9) statt ψ_1 kann geschrieben werden $\breve{\psi}_1$.

Differenzieren wir dieses *total* nach T, so müssen wir bedenken dass die Sättigungskonzentration s eine Function von T ist, und dass somit

$$\frac{d}{dT}\left(-\psi_2 + \psi_1\right)_s + \frac{d}{ds}\left(-\psi_2 + \overset{c}{\psi}_1\right)_t \frac{ds}{dT} = 0.$$

Nun ist $\frac{d}{dT}(-\psi_2 + \breve{\psi}_1)_s$ nach (8*a*) $= \frac{L_s}{T^2}$, wenn L_s die *totale* Lösungswärme pro Gr. Mol des Salzes ist beim Uebergang von dn Gr. Mol des festen Salzes in die Lösung. Dabei ändern sich also x und β mit, sodass L_s auch die Energieänderungen enthält, welche mit diesen Aenderungen von x und β verbunden sind. (Siehe bei (8)). Wir haben demnach:

$$\frac{L_s}{T^2} + \left(\frac{d\overset{c}{\Phi}_1}{ds}\right)_t \frac{ds}{dT} = 0,$$

oder

$$\frac{L_s}{T^2}+\left(\frac{d\overset{\circ}{\psi}_1{}'}{ds}-R\frac{d\log\overset{\circ}{c}_1}{ds}\right)_t\frac{ds}{dT}=0.$$

Nun ist bei *verdünnten* Lösungen $\left(\frac{d\overset{\circ}{\psi}_1{}'}{ds}\right)_t=0$ zu setzen, da der Theil ψ' des molekularen Potentials ψ dann nicht mehr von den verschiedenen Konzentrationen abhängig ist.

In diesem Fall bekommen wir somit:

$$L_s=RT^2\left(\frac{d\log\overset{\circ}{c}_1}{ds}\right)_t\frac{ds}{dT}, \qquad (13)$$

und das ist die einzig richtige Formel für die Beziehung zwischen der totalen Lösungswärme L_s und der Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur.

Setzen wir für $\overset{\circ}{c}_1$ seinen Werth ein, nl.

$$\overset{\circ}{c}_1=\frac{(1-\alpha)m}{\gamma n+im}=\frac{(1-\alpha)s}{\gamma+is}=\frac{(1-\alpha)s}{\gamma},$$

wo m die Anzahl der gelösten Salzmolecüle, n die Anzahl der Wassermolecüle (einfach gerechnet), $\frac{m}{n}=s$, $\gamma=\frac{1+\beta}{2}$ und $i=1+(\nu-1)\alpha$ ist, so kann auch geschrieben werden:

$$L_s=RT^2\left(\frac{d\log(1-\alpha)s}{ds}\right)_t\frac{ds}{dT}, \qquad (13a)$$

da $\gamma+is$ oder γ bei verdünnten Lösungen nicht merklich von s abhängig ist.

Ist α nicht weit von 1 entfernt, so ist es zu bevorzügen statt $\frac{(1-\alpha)s}{\gamma}$ zu schreiben $\left(\frac{\alpha s}{\gamma}\right)^\nu : K$, da beim Dissociationsgleichgewicht (ν ist die Ionenzahl)

$$\frac{\left(\frac{\alpha c}{\gamma}\right)^\nu}{\frac{(1-\alpha)c}{\gamma}}=K$$

ist. Wir bekommen alsdann bei verdünnten Lösungen:

$$L_s = \nu R T^2 \left(\frac{d \log \alpha s}{ds}\right)_t \frac{ds}{dT}, \ldots\ldots\ldots\ldots (13b)$$

da dann auch K von s unabhängig kann gesetzt worden.

Führen wir die totale Differenzierung nach s in $(13a)$ oder $(13b)$ aus, so wird:

$$L_s = RT^2 \left[\frac{1}{s} - \frac{1}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{ds}\right]\frac{ds}{dT}.$$

Nun geht aus obiger Beziehung für α, geschrieben in der Gestalt

$$\frac{(\alpha c)^\nu}{(1-\alpha)c} = K'$$

bei verdünnten Lösungen (K' ist dann konstant) hervor:

$$\frac{d\alpha}{dc} = -\frac{1}{c}\frac{(\nu-1)\alpha(1-\alpha)}{\nu-(\nu-1)\alpha},$$

sodass

$$L_s = RT^2 \left[\frac{1}{s} + \frac{1}{s}\frac{(\nu-1)\alpha}{\nu-(\nu-1)\alpha}\right]\frac{ds}{dT},$$

oder

$$L_s = RT^2 \frac{\nu}{\nu-(\nu-1)\alpha}\frac{d\log s}{dT} \ldots\ldots\ldots\ldots (13c)$$

Diese Beziehung wurde von mir zum ersten Male im Jahre 1894 gegeben [1]), in Abweichung mit der VAN 'T HOFF'schen Formel, welche sich nur bei $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ mit der meinigen deckt. Die Beziehung $(13a)$, welche mit $(13c)$ identish ist, gab ich im Jahre 1900 [2]).

Bei *binären* Elektrolyten wird $\frac{\nu}{\nu-(\nu-1)\alpha}$ in $(13c)$ durch $\frac{2}{2-\alpha}$ ersetzt. Zur *Integration* ist jedoch nicht $(13c)$, sondern $(13a)$ oder

---

[1]) Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 15, p. 473. (1894) (s ist dort nicht $= \frac{m}{n}$, sondern $= \frac{m}{n+m}$). Auch Id., Bd. 17, p. 545 (1895).

[2]) Id., Bd. 35, p. 11.

(13*b*) zu benutzen. Fügen wir nl z. B. bei (13*a*) noch ein Glied $RT^2\left(\frac{d\log(1-x)s}{dT}\right)_s$ hinzu, so wird:

$$L_s' = RT^2\left[\left(\frac{d\log(1-x)s}{dT}\right)_s + \left(\frac{d\log(1-x)s}{ds}\right)_t \frac{ds}{dT}\right],$$

oder

$$L_s' = R^2 \frac{\bar{d}}{dT}\log(1-x)s,$$

wo $\bar{d}$ jetzt das *totale* Differentialquotient nach T mit Rücksicht auf die Mitänderung von s bezeichnet. L'_s wird dabei kaum von L_s verschieden sein, da das hinzugefügte Glied

$$\left(\frac{d\log(1-x)s}{dT}\right)_s = -\frac{1}{1-x}\frac{dx}{dT}$$

die Dissociationswärme Q enthält (welche auch schon in L_s vorkommt), welche in den meisten Fällen gegenüber L_s zu vernachlässigen ist. Wir bekommen nunmehr sogleich:

$$L_s = R\,T_1\,T_2\,\frac{\log(1-x_2)s_2 - \log(1-\alpha_1)s_1}{T_2 - T_1}, \quad \ldots\ldots \quad (14a)$$

oder wenn statt $(1-x)s$ geschrieben wird $(x\,s)^\nu : K'$, auch

$$L_s = \nu\,R\,T_1\,T_2\,\frac{\log\alpha_2\,s_2 - \log\alpha_1 s_1}{T_2 - T_1} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14b)$$

(14*a*) kann benutzt werden, wenn x unweit 0, (14*b*), wenn x unweit 1 ist.

Wenn neben dem gelösten Salz ein anderes Salz sich in der Lösung befindet, so ändert dieses selbstverständlich nichts an den Formeln 13*a*, 13*b*, 14*a*, 14*b*. Nur sind die Grössen x und s durch die Gegenwart des zweiten Salzes anders als ohne dessen Gegenwart, speziell wenn dieses mit dem ursprunglichen Salz ein Ion gemeinsam hat. Dadurch ändert sich also die Formel 13*c*, aber wie gesagt nicht die Formeln 13*a*, 13*b*, 14*a* und 14*b*.

Dass z. B. die Formel (14*a*) zu richtigen Resultaten führt, habe ich

an zwei Beispielen bewiesen [1]). Es sei hier die Rechnung beim *Essigsaurem Silber* noch einmal wiederholt.

Experimentell gefunden wurde [2]):

$$\text{bei } t_2 = 30^\circ \text{ C.} \quad s_2 = 1,2132$$
$$\text{,,} \quad t_1 = 20^\circ \text{ ,,} \quad s_1 = 1,0351$$

Es ist somit

$$\frac{\log^{10} s_2 - \log^{10} s_1}{T_2 - T_1} = 0,006895.$$

Weiter ist

$$R\,T_1\,T_2 \times 2,3026 = 1,997 \times 293,2 \times 303,2 \times 2,3026 = 4088 \times 10^2.$$

Für $\varkappa_{25^\circ}$ wurde durch Leitfähigkeitsbestimmungen gefunden [3]):

$$\varkappa_{25} = 0,713,$$

sodass, da $\varkappa$ zwischen 25° und 35° um 0,030 abnimmt [4]), gesetzt werden kann:

$$\varkappa_{20} = 0,728$$
$$\varkappa_{30} = 0,698,$$

und folglich

$$\frac{\log^{10}(1-\varkappa_{30}) - \log^{10}(1-\varkappa_{20})}{T_2 - T_1} = 0,004544.$$

Es wird somit:

$$\frac{\log^{10}(1-\varkappa_2)\,s_2 - \log^{10}(1-\varkappa_1)\,s_1}{T_2 - T_1} = 0,01144,$$

und

$$L_s = 4088 \times 10^2 \times 1,144 \times 10^{-2} = 4676 \text{ Gr. Kal.}$$

---

[1]) l. c., Bd. 35, p. 15.

[2]) Goldschmidt, Zeitschr. f. Phys. Ch., Bd. 25, p. 91 (1898). Fr. van Maarseveen, Dissertation, 1897, p. 14.

[3]) Id. p. 17. Wie wir durch die Untersuchungen Jahn's wissen [Zeitschr. f. Ph. Ch. Bd. 33, p. 545 (1900)] sind die durch diese Methode bestimmten Werthe von $\varkappa$ nicht genau, doch da es sich hier um Differenzen handelt, wird der dadurch gemachte Fehler vernachlässigbar sein.

[4]) Zeitschr. f. Phys. Ch. Bd. 17, p. 297, 298, 548 (1895).

Es wurde experimentell gefunden $L_s = 4613$ Gr. Kal, sodass die Differenz nur 63 Gr. Kal ist [1]. Die entsprechende Differenz betrug bei der VAN 'T HOFF'schen Formel [2] — 317 Gr. Kal.

Auch beim propionsaurem Silber giebt meine Formel eine gute Uebereinstimmung [3].

Utrecht, 28 Oct. 1900.

[1] Die einzelnen Versuchen (FR. V. MAARSEVEEN, l. c., p. 24) weichen um 53 Gr. Kal. ab.

[2] l. c., Bd. 35, p. 16.

[3] l. c., Bd. 35, p. 16.

BEMERKUNGEN ÜBER EINIGE GRUNDSÄTZE DER ELEKTRICITÄTSLEHRE.

VON

W. H. JULIUS.

Wenn man die Eigenschaften des elektrischen Feldes aus Betrachtungen über centrale Kräfte ableiten will — wie es bei der Einführung in die Theorie namentlich aus didaktischen Gründen öfters geschieht — pflegt man dabei einer von Gauss, Laplace, Poisson, ausgebildeten Gedankenreihe zu folgen.

Diese Behandlungsweise des Problems gründet sich auf die Annahme von Kräften, welche von der Natur des Mediums unabhängig sind. Will man aber die Entdeckung Faraday's, dass die Grösse der zwischen Leitern mit konstanten Ladungen wirkende Kraft je nach dem Zwischenmittel verschieden ist, gleich Anfangs in die Theorie mit aufnehmen, so müssen einige bekannte Sätze, welche in den meisten Hand- und Lehrbüchern der Lehre der centralen Kräfte in unveränderter Gestalt entnommen sind, eine Modifikation erleiden.

Diese Abänderungen vollständig durchzuführen, liegt selbstverständlich ausserhalb des Rahmens einer Mitteilung von wenigen Seiten; ich will nur zeigen, dass wenn man schon beim ersten Ansatz den Einfluss des Mediums auf die Kräfte berücksichtigt, gewisse Widersprüche, auf welche die übliche Behandlungsweise geführt hat, verschwinden.

§ 1. Geladene Leiter, deren Dimensionen gegen ihre Abstände nicht in Betracht kommen, bezeichnen wir als Punktladungen. Für Punktladungen also gilt das Coulomb'sche Gesetz:

$$f = \frac{1}{k} \cdot \frac{e\,e'}{r^2},$$

wo k die Dielektricitätskonstante des Mediums darstellt.

Der GAUSS'sche Satz, abgeleitet in der Voraussetzung dass k überall den gleichen Wert hat, lautet nun: Wenn sich innerhalb einer geschlossenen Fläche S die Punktladungen e_1, e_2, e_3 . . . befinden, ausserhalb derselben die Punktladungen e_1', e_2', e_3' . . ., so ist

$$\iint\limits_S N\,dS = \frac{4\pi}{k} \Sigma\, e. \tag{1}$$

Es bezeichnet N für jedes Element der Fläche S die darauf senkrechte Komponente der Feldintensität; sie wird positiv gerechnet wenn sie nach aussen gerichtet ist. Die Punktladungen e' sind auf den Wert des Integrals ohne Einfluss.

Wenden wir den Satz (1) auf den Fall an, dass eine sehr grosse Anzahl von Punktladungen gleichmässig über den ganzen Raum, sowohl innerhalb als ausserhalb der Fläche S, verbreitet sind, so kann von einer mittleren Raumdichte ρ die Rede sein und man hat

$$\Sigma\, e = \iiint\limits_{vol.\,S} \rho\, dx\, dy\, dz.$$

Stets ist

$$\iint N\,dS = \iiint \left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) dx\, dy\, dz,$$

also gilt nach Gleichung (1) für jedes Raumelement (das gross ist gegen die Entfernungen der Punktladungen)

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = \frac{4\pi}{k}\rho, \tag{2}$$

und, weil die Kräfte ein Potential V haben,

$$\nabla^2 V = \frac{4\pi}{k}\rho.$$

Hier ist nun k die Dielektricitätskonstante des mit den Punktladungen

ausgestatteten Mediums; sie könnte von derjenigen des ursprünglichen Dielektrikums verschieden sein.

§ 2. Die alte Theorie löst die Fernkräfte ausübende Elektricität in gewissem Sinne von der Materie los; sie schreibt derselben Coulomb'sche Wirkungen zu, auch ohne dass es notwendig wäre im Kern der Punktladungen einen den Charakter eines Leiters besitzenden Raum vorauszusetzen. Sie verfährt mit den Punktladungen wie mit Massenpunkten zwischen denen die allgemeine Gravitation wirkt — nur dass die Kraft auch eine abstossende sein kann — und lässt den nachfolgenden Unterschied zwischen den Erscheinungen der Gravitation und den elektrischen Erscheinungen ausser Acht. Bei der Massenanziehung zeigt sich, dass die Wirkung einer Anzahl neben und über einander liegender Elemente auf ein benachbartes Element m stets der Summe der Wirkungen, die jedes Element einzeln genommen auf m ausüben würde, gleichkommt. Entsprechendes gilt für elektrische Körper, an denen das Coulomb'sche Gesetz geprüft wurde, nicht. Man denke sich etwa hundert von einander isolirte geladene Kügelchen kurz beisammen zu einer Gruppe vereinigt. Die Wirkung dieses Systems auf ein benachbartes geladenes Kügelchen e wird von der Summe der Wirkungen, welche jedes Element der Gruppe für sich auf e würde ausgeübt haben, wenn man die übrigen Kügelchen entfernt hätte, verschieden sein.

Wenn man sich die geladenen Körperchen kleiner und kleiner denkt, so entsteht der elektrische Elementarbegriff, die Punktladung (wie der Massenpunkt in der Gravitationslehre). Dieser Punktladung das soeben beschriebene eigenthümliche Verhalten elektrischer Körper abzusprechen, heisst nun eine Hypothese einführen, deren Brauchbarkeit erst aus den Deduktionen sich ergeben kann.

Weil in der That diese Voraussetzung zu einigen Schwierigkeiten und Widersprüchen geführt hat, erscheint der Versuch nicht unangebracht, an ihrer Stelle eine andere Hypothese einzuführen.

§ 3. Nehmen wir als solche an, dass das Coulomb'sche Gesetzt seine Gültigkeit beibehält wenn in dem Zwischenmittel kleine geladene oder ungeladene Leiter verbreitet sind, deren gesammtes Volum einen nicht zu vernachlässigenden Teil des ganzen betrachteten Raumes einnimmt. Die Beobachtung lehrt, dass die von zwei geladenen Leitern auf einander ausgeübte Kraft sich verringert, wenn man den zwischenliegenden

Raum zum Teil mit andern Leitern ausfüllt. Der Wert von k wird also in dem Medium mit den kleinen Leitern grösser sein, als in dem ursprünglichen Dielektrikum.

Wenn also für zwei Medien k verschieden ist, könnten wir dies ganz oder zum Teil der Anwesenheit kleiner Leiter zuschreiben, deren gesammtes Volum pro cm^3 im einen Mittel grösser wäre, als im andern; wir wollen die Möglichkeit, dass Verschiedenheit in dem Werte von k auch noch durch specifische Eigenschaften der Dielektrika (unabhängig von dem Vorkommen eingebetteter Leiter) bedingt sei, nicht ausschliessen.

Nähern wir uns jetzt allmählich dem Grenzfall, dass der Zwischenraum ganz mit (geladenen oder ungeladenen) Leiterchen ausgefüllt ist, sodass wir es schliesslich mit einem leitenden Körper zu thun haben, so wird das erste Glied der Gleichung (2) gleich Null weil die Kraftkomponenten X, Y und Z verschwinden. Man hat also

$$0 = \frac{4\pi}{k} \cdot \rho$$

und kann daraus den Schluss ziehen (wie man zu thun pflegt), dass innerhalb eines Leiters $\rho = 0$ sei; k könnte dann einen endlichen Wert behalten. Der Gleichung wird aber auch Genüge geleistet, wenn man

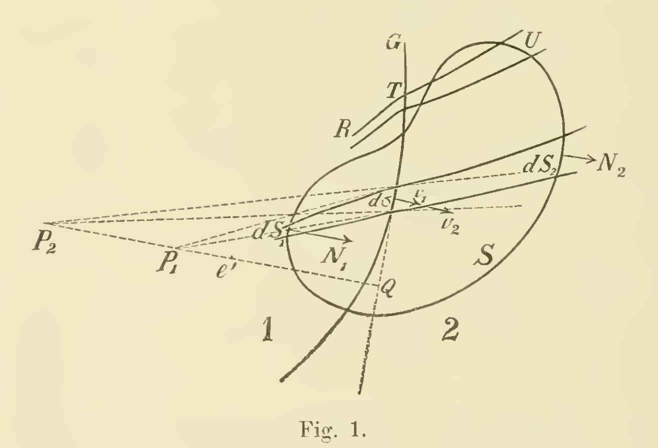


Fig. 1.

$k = \infty$ voraussetzt, in welchem Falle ρ nicht gleich Null zu sein braucht. Die Wahl muss man auf Grund anderer Ueberlegungen treffen; wir wollen annehmen es sei in einem absoluten Leiter $k = \infty$.

§ 4. Man wendet bisweilen den Gauss'schen Satz ohne Weiteres auf Fälle an, wo die geschlossene Fläche S von Grenzflächen zwischen Medien mit verschiedenen Dielektricitätskonstanten durchschnitten wird. Dies ist im Allgemeinen nicht gestattet — wenn auch unter besonderen Verhältnissen das Resultat doch richtig sein kann. Untersuchen wir den Fall dass S durch die Trennungsfläche G zweier Medien mit den Dielektricitätskonstanten k_1 und k_2 in zwei Teile geteilt wird (Fig. 1). Es sei $k_1 > k_2$.

Eine Punktladung e' befinde sich ausserhalb S in dem Medium 1. Von ihr gehe eine elementare Kraftröhre aus, welche G im Elemente $d\sigma$ trifft. Dort werden die Kraftlinien nach dem bekannten Gesetze

$$\frac{tg\,\vartheta_1}{tg\,\vartheta_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

gebrochen. [Aus einfachen Ueberlegungen ergiebt sich, dass die Kraftlinien im Allgemeinen gekrümmt sind; man denke sich aber an jede Kraftlinie in zwei Punkten zu beiden Seiten der Trennungsfläche die Tangenten gezogen und erhält auf diese Weise zwei Elementarkegel, deren Spitzen P_1 und P_2 man als die virtuellen Ausgangspunkt der Kraftröhre resp. für das erste und das zweite Medium bezeichnen könnte. Es lässt sich leicht einsehen dass $P_2\,Q : P_1\,Q = k_1 : k_2$ wenn Q die Projektion von P auf die Tangentialebene an $d\sigma$ darstellt.]

Die normalen Komponenten der Kräfte auf dS_1 und dS_2 bezeichnen wir mit N_1 und N_2; die auf $d\sigma$ senkrechte Komponente für das erste Mittel met ν_1, für das zweite mit ν_2; man hat also $\nu_1 : \nu_2 = k_2 : k_1$. Nun ist

$$N_1\,dS_1 = \nu_1\,d\sigma \qquad \nu_2\,d\sigma = N_2\,dS_2 \;.$$

$$N_2\,dS_2 - N_1\,dS_1 = (\nu_2 - \nu_1)\,d\sigma. \tag{3}$$

Eine ähnliche Beziehung gilt für alle elementare Kraftröhren, die G innerhalb S schneiden. Für Röhren wie $R\,T\,U$, welche die Grenzfläche ausserhalb S durchdringen, ist

$$N_2\,dS_2 - N_1\,dS_1 = 0\;;$$

man kann auch auf diesen Fall die Gleichung (3) anwenden, wenn man nur $d\sigma = 0$ setzt.

Rechnen wir die Kräfte N negativ, wo sie nach der inneren Seite von S gerichtet sind, so ergiebt die Integration der Gleichung (3) über die ganze Fläche S:

$$\iint\limits_S N\,dS = \iint\limits_G (\nu_2 - \nu_1)\,d\sigma. \tag{4}$$

Das Integral des zweiten Gliedes erstreckt sich nur auf den innerhalb S fallenden Teil der Fläche G.

Diese Beziehung gilt ebenfalls, wenn beliebig viele Punktladungen $e_1'\ e_2'\ e_3' \ldots$ sich ausserhalb S befinden.

Es seien nun die Ladungen $e_2\ e_2\ e_3 \ldots$ im Innern des von der Fläche S begrenzten Raumes und zwar in dem Medium 1 gegeben. Wir verteilen jetzt diesen Raum durch eine Fläche AC (Fig. 2), welche der Trennungsfläche G der beiden Medien in kleinem Abstande parallel geführt ist, in zwei Teile. Auf die geschlossene Fläche $ABCEA$ ist der Gauss'sche Satz ohne Weiteres anwendbar:

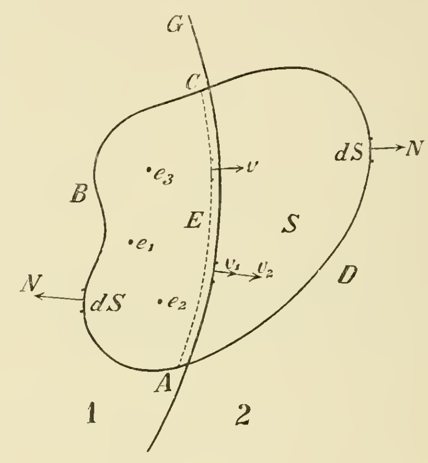


Fig. 2.

$$\iint\limits_{ABC} N\,dS + \iint\limits_{CEA} \nu\,d\sigma = \frac{4\pi}{k_1}\Sigma e\,; \tag{5}$$

für die geschlossene Fläche $CDAEC$ aber gilt die Gleichung (4):

$$\iint\limits_{CDA} N\,dS + \iint\limits_{AEC} -\nu\,d\sigma = \iint\limits_G (\nu_2 - \nu_1)\,d\sigma. \tag{4a}$$

Die Addition von (5) und (4a) ergiebt:

$$\iint\limits_{ABCD} N\,dS = \frac{4\pi}{k_1}\Sigma e + \iint\limits_G (\nu_2 - \nu_1)\,d\sigma. \tag{6}$$

§ 5. Wir wollen den Satz (6) auf den speciellen Fall, dass das zweite Medium ein Leiter sei, anwenden. Es ist dann $\nu_2 = 0$ und man hat

$$\iint\limits_S N\,dS = \frac{4\pi}{k_1}\Sigma e - \iint\limits_G \nu_1\,d\sigma. \tag{7}$$

Das letztere Integral kann unter gewissen Bedingungen verschwinden. Ist nämlich G eine Ebene und befindet sich die Ladung Σe ganz in dieser Ebene, d. h. an der Oberfläche des Leiters, so wird kein Element der Ladung von den übrigen Elementen eine Kraftwirkung mit einer senkrecht auf der Ebene stehenden Komponente erleiden; es ist also in allen Punkten von G $\nu_1 = 0$. Erst daraus ergiebt sich die Berechtigung, auf den vorliegenden Fall den ursprünglichen GAUSS'schen Satz anzuwenden.

Geben wir also S die Gestalt eines sehr niedrigen Cylinders, dessen Grund- und Oberfläche (jede $= \Delta S$) zu beiden Seiten von G dieser Fläche parallel sind und dessen Mantelfläche auf G senkrecht steht, so ergiebt sich als Wert des Integrals im ersten Gliede der Gleichung (7) einfach $N . \Delta S$. Bezeichnen wir die Flächendichte mit ς, so ist die innerhalb des Cylinders befindliche Ladung $\Sigma e = \varsigma . \Delta S$; es geht also aus (7) die bekannte Beziehung hervor:

$$N = \frac{4\pi}{k_1} \cdot \varsigma. \tag{8}$$

§ 6. Die Grösse der Feldintensität in der Nähe der Oberfläche eines geladenen Leiters wird oft auch in anderer Weise abgeleitet.

Man denkt sich nämlich (nach LAPLACE) die Oberflächenladung als eine aus neben einander angeordneten Punktladungen zusammengesetzte elektrische Schicht S und berechnet die Kraft, welche ein Teil ΔS derselben, den man klein genug wählt um ihn als eben betrachten zu dürfen, auf eine in unendlich kleiner Entfernung über der Schicht befindliche positive Ladungseinheit ausüben würde.

Wenn wir die Ladung pro cm^2 der elektrischen Schicht mit ς' bezeichnen und die Dielektricitätskonstante des Mediums gleich 1 setzen, ergiebt die Rechnung bekanntlich

$$N = 2\pi\varsigma',$$

unabhängig von der Grösse des Teiles ΔS, wenn nur derselbe gegen die Entfernung der gedachten positiven Einheit gross ist.

Man wünscht aber zu finden

$$N = 4\pi\varsigma'$$

und erklärt den fehlenden Betrag $2\pi\varsigma'$ aus der Abstossung, welche die Ladung der übrigen Teile des Leiters auf den betrachteten elektrischen Punkt ausüben soll. Man setzt also voraus, die Elemente der Oberflächenladung wirken durch den Leiter hindurch mit einer Kraft als wenn die Dielektricitätskonstante im Innern auch gerade = 1 wäre (oder etwa = 2 wenn derselbe Leiter mit Petroleum umgeben wäre); benutzt man jetzt noch den Satz, dass im Innern eines Leiters eine Punktladung sich im Gleichgewicht befinde, m. a. W. dass die Resultante der auf ihr wirkenden elektrischen Kräfte gleich Null sei, so kann man schliessen, dass die von den entfernten Teilen der Ladung herrührende Komponente der Feldintensität in der Nähe der Oberfläche gleich $2\pi\varsigma'$ sein muss, und das gewünschte Resultat ist erhalten.

Man steht nun aber einer Schwierigkeit gegenüber. Die auf jedes Quadratcentimeter der Oberfläche befindliche Ladung ς' muss auch selber dieser Abstossung von den übrigen Teilen der Ladung unterworfen sein und steht also unter dem Einfluss einer nach aussen gerichteten Kraft $2\pi\varsigma'^2$. Sie soll die „Spannung längs den Kraftlinien" darstellen. Der Leiter S sei nun z. B. eine Kugel. Man denke sich dieselbe von einer nach der Erde abgeleiteten Kugelschale in beliebigem Abstande concentrisch umgeben; es wird dann jedem Teile ς' der Ladung eine Ladung $-\varsigma'$ auf der Kugelschale entsprechen. Die Kraft $2\pi\varsigma'^2$, welche das geladene Flächenstück der Kugel nach aussen treibt, wird jetzt der Anziehung durch die Ladung $-\varsigma'$ zugeschrieben werden müssen, und es sind also zur Erklärung dieser Kraft zwei Ursachen gefunden, die jede für sich ausreichen würden.

Dieser Widerspruch ist nun eine Folge der Hypothese, dass es erlaubt sei, Punktladungen ohne Weiteres als Massenpunkte zu behandeln.

Denn behalten wir im Auge, dass die Punktladungen auf deren Verhalten die ganze Theorie gegründet wurde, eigentlich kleine geladene Leiter sind, und setzen wir aus solchen Leiterchen eine elektrische Schicht zusammen, so entsteht, wie klein man sich die Elemente auch denken möge, notwendig ein plattenförmiger Leiter. Von der ganzen

Ladung befindet sich also auf der einen Seite nur die Hälfte; die andere Hälfte trägt zu der Feldintensität auf der ersten Seite nichts bei. Wäre von Gravitationswirkungen die Rede, so dürfte man das Resultat LAPLACE's unmittelbar anwenden, weil die Anziehungskraft von der Natur des Mittelstoffes unabhängig ist und jeder Massenpunkt eines Massenteilchens auch durch die Platte hindurch seine volle Wirkung ausüben würde.

Weil nun aber die Ladung unserer elektrischen Schicht pro Quadratcentimeter gleich ς' war, betrug die Flächendichte nur $\varsigma = {}^1/_2\,\varsigma'$; es folgt dann gleich

$$N = 4\,\pi\,\varsigma.$$

Man ist also bei unseren Voraussetzungen nicht gezwungen, Kräfte und wechselnde Dielektricitätskonstanten innerhalb eines Leiters anzunehmen, und der Widerspruch hinsichtlich der Spannungen des Feldes löst sich von selbst.

Utrecht, Nov. 1900.

UEBER DIE AUSBREITUNG DER WELLEN IN EINEM NICHT HOMOGENEN MEDIUM VON LAMELLARER STRUCTUR

VON

N. KASTERIN.

1. Die Untersuchung der Eigenthümlichkeiten der Ausbreitung der Wellen in einem Medium, dessen Homogenität regelmässig gestört ist, ist an und für sich von hohem Interesse, aber von besonderer Wichtigkeit ist sie für den weiteren genauen Ausbau der Theorie der Dispersion und der Absorption des Lichtes. Doch bietet solche Untersuchung grosse mathematische Schwierigkeiten dar. Man muss also mit den denkbar einfachsten Fällen anfangen.

Am geeignetesten, scheint es mir, zur Einführung in dieses noch wenig bearbeitete Gebiet der Wellenlehre, kann die Untersuchung über die Ausbreitung der Wellen in einem nicht homogenen Medium von lamellarer Structur dienen. Die Lösung dieser Aufgabe bedarf keines grossen mathematischen Apparates, aber zeigt doch allgemeine Besonderheiten der Ausbreitung der Wellen in nicht homogenen Media im rechten Lichte.

2. Nehmen wir zuerst die akustischen Wellen in Angriff. Denken wir uns eine Reihe von N gasförmigen Lamellen der verschiedenen Beschaffenheiten; numeriren wir sie mit den Zahlen 1, 2, 3, 4,.... N, und bezeichnen wir mit a, ρ_1, Ω_1, bezw. b, ρ_2, Ω_2 die Dicke, Dichtigkeit und Geschwindigkeit des Schalles für die mit ungeraden, bezw. geraden, Nummern bezeichneten Lamellen.

Wir wählen die x-Achse normal zu den Grenzebenen der Lamellen und suchen die periodische Bewegung inmitten dieser Reihen der

Lamellen von der Periode T, welche, ausser von der Zeit, nur von der einen Coordinate x abhängig ist.

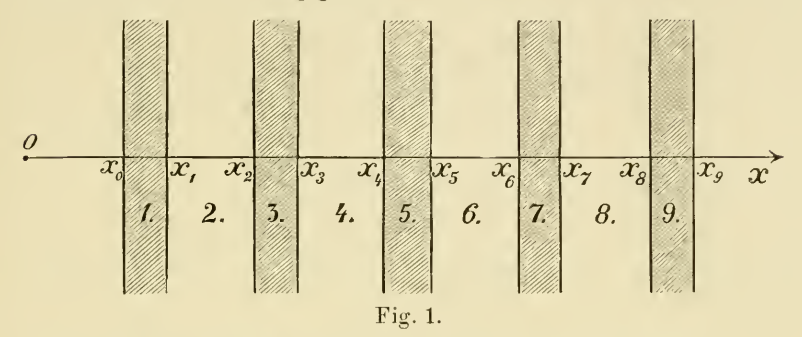


Fig. 1.

Das Geschwindigkeitspotential muss der Differentialgleichung

$$1)\qquad \frac{\partial^2 \Phi_{2m+1}}{\partial x^2} + k_1^2 \Phi_{2m+1} = 0\,;\; x_{2m} \leqq x \leqq x_{2m+1},$$

bezw.

$$2)\qquad \frac{\partial^2 \Phi_{2m+2}}{\partial x^2} + k_2^2 \Phi_{2m+2} = 0\,;\; x_{2m+1} \leqq x \leqq x_{2m+2},$$

und den Grenzbedingungen

$$\left.\begin{array}{ll} 3) & \rho_1 \dot{\Phi}_{2m+1} = \rho_2 \dot{\Phi}_{2m+2} \\ 4) & \dfrac{\partial \Phi_{2m+1}}{\partial x} = \dfrac{\partial \Phi_{2m+2}}{\partial x} \end{array}\right\} x = x_{2m+1}$$

genügen, wenn wir zur Abkürzung $k_1 = \frac{2\pi}{T\Omega_1}$, bezw. $k_2 = \frac{2\pi}{T\Omega_2}$, schreiben. m kann man alle ganze Werthe von 0 bis der ganzen Zahl von $\left(\frac{N-3}{2}\right)$ geben.

Das allgemeine Integral der Gleichungen 1) und 2) von der Form $e^{i\frac{2\pi t}{T}}\Phi(x)$, wo t die Zeit bezeichnet, kann man schreiben:

$$5)\qquad \Phi_{2m+1} = A_{2m+1}\, e^{-ik_1(x-x_{2m})} + B_{2m+1}\, e^{ik_1(x-x_{2m})}$$

$$6)\qquad \Phi_{2m+2} = A_{2m+2}\, e^{-ik_2(x-x_{2m+1})} + B_{2m+2}\, e^{ik_2(x-x_{2m+1})}$$

$$i = \sqrt{-1}\,.$$

Die Beziehungen zwischen den Constanten A_s, B_s entnehmen wir den Gleichungen 3) und 4), welche ergeben:

$$\left.\begin{aligned} &7)\quad \rho_1\left(A_{2m+1}e^{-ik_1a}+B_{2m+1}e^{ik_1a}\right) = \rho_2\left(A_{2m+1}+B_{2m+2}\right)\\ &8)\quad k_1\left(-A_{2m+1}e^{-ik_1a}+B_{2m+1}e^{ik_1a}\right) = k_2\left(-A_{2m+2}+B_{2m+2}\right)\end{aligned}\right\} x = x_{2m+1}$$

$$\left.\begin{aligned} &9)\quad \rho_2\left(A_{2m+2}e^{-ik_2b}+B_{2m+2}e^{ik_2b}\right) = \rho_1\left(A_{2m+3}+B_{2m+3}\right)\\ &10)\quad k_2\left(-A_{2m+2}e^{-ik_2b}+B_{2m+2}e^{ik_2b}\right) = k_1\left(-A_{2m+3}+B_{2m+3}\right)\end{aligned}\right\} x = x_{2m+2}$$

Die Zahl der Constanten A_s, B_s ist gleich $2N$; die Zahl der linearen Gleichungen, welche zur Berechnung dieser Constanten dienen können, ist $2(N-1)$. Die übrigen zwei Constanten werden bestimmt sein, wenn die Bedingungen an den Grenzebenen x_0 und x_N gegeben sind.

Es lässt sich leicht zeigen *dass es bei ganz beliebigen $N(>2)$ und bei ganz beliebigen Werthen von k_1a und k_2b möglich ist das System von $2(N-1)$ dieser linearen Gleichungen* 7), 8), 9) *u.* 10) *mit $2N$ Unbekannten A_s B_s immer nur zu sechs linearen Gleichungen mit acht Unbekannten zu reduciren.*

Bestimmen wir die Beziehung zwischen den A_s mit ungeraden Indices. Aus den Gleichungen 7), 8), 9) und 10) bekommen wir:

$$11)\quad 2A_{2m+1}e^{-ik_1a} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}+\frac{k_2}{k_1}\right)A_{2m+2} + \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}-\frac{k_2}{k_1}\right)B_{2m+2}.$$

$$12)\quad 2B_{2m+1}e^{ik_1a} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}-\frac{k_2}{k_1}\right)A_{2m+2} + \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}+\frac{k_2}{k_1}\right)B_{2m+2}.$$

$$13)\quad 2A_{2m+2}e^{-ik_2b} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}+\frac{k_1}{k_2}\right)A_{2m+3} + \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}-\frac{k_1}{k_2}\right)B_{2m+3}.$$

$$14)\quad 2B_{2m+2}e^{ik_2b} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}-\frac{k_1}{k_2}\right)A_{2m+3} + \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}+\frac{k_1}{k_2}\right)B_{2m+3}.$$

Nach der Einsetzung der Werthe von A_{2m+2}, B_{2m+2} aus den Gleichungen 13) und 14) in die Gleichungen 11) und 12) haben wir:

$$15) \qquad 4\,A_{2m+1} . e^{-ik_1 a} = \left[\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}+\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}+\frac{k_1}{k_2}\right)e^{ik_2 b} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}-\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}-\frac{k_1}{k_2}\right)e^{-ik_2 b}\right] A_{2m+3} +$$

$$+\left[\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}+\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}-\frac{k_1}{k_2}\right)e^{ik_2 b}+\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}-\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}+\frac{k_1}{k_2}\right)e^{-ik_2 b}\right] B_{2m+3}.$$

$$(16) \qquad 4\,B_{2m+1}\, e^{ik_1 a} = \left[\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}-\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}-\frac{k_1}{k_2}\right)e^{ik_2 b} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}+\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}+\frac{k_1}{k_2}\right)e^{-ik_2 b}\right] B_{2m+3} +$$

$$+\left[\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}-\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}+\frac{k_1}{k_2}\right)e^{ik_2 b}+\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}+\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}-\frac{k_1}{k_2}\right)e^{-ik_2 b}\right] A_{2m+3}.$$

In den letzten zwei Gleichungen tauschen wir m mit $(m+1)$ um und nachher drücken wir B_{2m+3}, B_{2m+5} durch die A_{2m+1}, A_{2m+3} und A_{2m+5} aus; wir bekommen dann nach Reduction:

$$17) \; A_{2m+5} - 2\left[\cos k_1 a . \cos k_2 b - \frac{1}{2}\left(\frac{k_1\,\rho_2}{k_2\,\rho_1}+\frac{k_2\,\rho_1}{k_1\,\rho_2}\right)\sin k_1 a . \sin k_2 b\right] \times$$

$$\times\, A_{2m+3} + A_{2m+1} = 0$$

oder, wenn wir zur Abkürzung setzen

$$18) \qquad \cos k'(a+b) = \cos k_1 a . \cos k_2 b - \frac{1}{2}\left(\frac{k_1\,\rho_2}{k_2\,\rho_1}+\frac{k_2\,\rho_1}{k_1\,\rho_2}\right)\sin k_1 a . \sin k_2 b,$$

$$17') \qquad A_{2m+5} - 2\cos k'(a+b) . A_{2m+3} + A_{2m+1} = 0.$$

Ein ganz ähnliches Verfahren giebt uns dieselbe Beziehung für die A_s, B_s mit den ungeraden und auch den geraden Indices.

Also müssen wir setzen:

19) $$A_{2m+1} = \alpha\, e^{-ik'2m(a+b)} + \beta\, e^{ik'2m(a+b)} =$$

$$= \alpha\, e^{-ik'(x_{2m}-x_0)} + \beta\, e^{ik'(x_{2m}-x_0)},$$

20) $$B_{2m+1} = \alpha'\, e^{-ik'(x_{2m}-x_0)} + \beta'\, e^{ik'(x_{2m}-x_0)},$$

21) $$A_{2m+2} = \gamma\, e^{-ik'(x_{2m+1}-x_0)} + \delta\, e^{ik'(x_{2m+1}-x_0)},$$

22) $$B_{2m+2} = \gamma'\, e^{-ik'(x_{2m+1}-x_0)} + \delta'\, e^{ik'(x_{2m+1}-x_0)};$$

$\alpha, \beta;\ \alpha', \beta';\ \gamma, \delta;\ \gamma', \delta'$ sind die von m ganz unabhängigen Constanten.

Um diese acht Unbekannten am leichtesten zu bestimmen, setzen wir die Werthe von A_s, B_s nach den Formeln 19), 20), 21) und 22) in die Gleichungen 7), 8), 9) und 10) ein; dann ergeben sich aus der Bedingung, dass die so erhaltenen Ausdrücke für jeden Werth von m identisch gleich Null sein sollen, acht lineare Gleichungen:

23) $$\rho_1\left(\alpha\, e^{-ik_1 a} + \alpha' e^{ik_1 a}\right) - \rho_2\left(\gamma\, e^{-ik'a} + \gamma' e^{-ik'a}\right) = 0.$$

24) $$k_1\left(-\alpha\, e^{-ik_1 a} + \alpha' e^{ik_1 a}\right) - k_2\left(-\gamma\, e^{-ik'a} + \gamma' e^{-ik'a}\right) = 0.$$

25) $$\rho_1\left(\alpha\, e^{-ik'b} + \alpha' e^{-ik'b}\right) - \rho_2\left(\gamma\, e^{-ik_2 b} + \gamma' e^{ik_2 b}\right) = 0.$$

26) $$k_1\left(-\alpha\, e^{-ik'b} + \alpha' e^{-ik'b}\right) - k_2\left(-\gamma\, e^{-ik_2 b} + \gamma' e^{ik_2 b}\right) = 0.$$

und noch vier ähnliche Gleichungen, welche wir durch die Vertauschung von k'; α, α', γ und γ' bezw. mit $-k'$, β, β', δ und δ' in den hier geschriebenen 23)—26) Gleichungen bekommen können.

Aber von diesen acht Gleichungen sind nur sechs Gleichungen von einander unabhängig, weil die Determinante

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \rho_1 e^{-ik_1 a}, & \rho_1 e^{ik_1 a}, & -\rho_2 e^{-ik' a}, & -\rho_2 e^{-ik' a} \\ -k_1 e^{-ik_1 a}, & k_1 e^{ik_1 a}, & +k_2 e^{-ik' a}, & -k_2 e^{-ik' a} \\ \rho_1 e^{-ik' b}, & \rho_1 e^{-ik' b}, & -\rho_2 e^{-ik_2 b}, & -\rho_2 e^{ik_2 b} \\ -k_1 e^{-ik' b}, & k_1 e^{-ik' b}, & +k_2 e^{-ik_2 b}, & -k_2 e^{ik_2 b} \end{vmatrix} =$$

$$= -8\rho_1\rho_2 k_1 k_2 e^{-ik'(a+b)} \Big\{ \cos k'(a+b) - \Big[\cos k_1 a \cos k_2 b -$$

$$- \frac{1}{2}\left(\frac{k_1\rho_2}{k_2\rho_1} + \frac{k_2\rho_1}{k_1\rho_2}\right) \sin k_1 a \,.\, \sin k_2 b \Big] \Big\}$$

nach 18) identisch gleich Null ist und dasselbe für die Determinante Δ_2 gilt, welche sich durch die Vertauschung in der Determinante Δ_1 von k' mit $-k'$ ergiebt.

Die Gleichungen 23), 24) und 25) ergeben:

$$27) \qquad \frac{\alpha^1}{\alpha} = -\frac{\frac{\rho_1}{\rho_2} - \frac{k_1}{k_2}}{\frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{k_1}{k_2}} \; \frac{e^{i(k_2 b - k_1 a)} - e^{-ik'(a+b)}}{e^{i(k_2 b + k_1 a)} - e^{-ik'(a+b)}}.$$

$$28) \qquad \frac{\gamma}{\alpha} = i \sin k_1 a \,.\, e^{-ik' b} \,.\, \frac{\frac{\rho_1}{\rho_2} + \frac{k_1}{k_2}}{e^{-i(k_2 b - k_1 a)} - e^{-ik'(a+b)}}.$$

$$29) \qquad \frac{\gamma'}{\alpha} = i \sin k_1 a \,.\, e^{-ik' b} \; \frac{\frac{\rho_1}{\rho_2} - \frac{k_1}{k_2}}{e^{-i(k_2 b + k_1 a)} - e^{-ik'(a+b)}}.$$

Analog bekommen wir $\frac{\beta'}{\beta}$, $\frac{\delta}{\beta}$ und $\frac{\delta'}{\beta}$ durch die Vertauschung von k' mit $-k'$ in den Ausdrücken 27), 28) und 29).

Das allgemeine Integral 5) und 6) nimmt die Form an:

$$30)\quad \Phi_{2m+1} = \alpha \left[e^{-ik_1(x-x_{2m})} + \frac{\alpha'}{\alpha} e^{ik_1(x-x_{2m})} \right] e^{-ik'(x_{2m}-x_0)}$$
$$+ \beta \left[e^{-ik_1(x-x_{2m})} + \frac{\beta'}{\beta} e^{ik_1(x-x_{2m})} \right] e^{ik'(x_{2m}-x_0)}$$
$$(x_{2m} \leqq x \leqq x_{2m+1}),$$

bezw.

$$31)\quad \Phi_{2m+2} = \alpha \left[\frac{\gamma}{\alpha} e^{-ik_2(x-x_{2m+1})} + \frac{\gamma'}{\alpha} e^{ik_2(x-x_{2m+1})} \right] \times$$
$$\times e^{-ik'(x_{2m+1}-x_0)} + \beta \left[\frac{\delta}{\beta} e^{-ik_2(x-x_{2m+1})} + \right.$$
$$\left. + \frac{\delta'}{\beta} e^{ik_2(x-x_{2m+1})} \right] e^{ik'(x_{2m+1}-x_0)}.$$

α und β werden bestimmt sein, wenn die Bedingungen an den Grenzebenen x_0 und x_N gegeben sind.

Im Falle, wenn N unendlich gross ist, und wir also ein *unbegrenztes* nicht homogenes Medium von lamellarer Structur haben, sind α und β willkürliche Constanten.

Eine der Lösungen ist in diesem letzten Falle:

$$32)\quad \begin{cases} e^{i\frac{2\pi t}{T}} \Phi_{2m+1} = C \left[e^{-i(k_1-k')\xi_{2m+1}} + \frac{\alpha'}{\alpha} e^{i(k_1+k')\xi_{2m+1}} \right] e^{i\left(\frac{2\pi t}{T} - k'x\right)} \\ e^{i\frac{2\pi t}{T}} \Phi_{2m+2} = C \left[\frac{\gamma'}{\alpha} e^{-i(k_2-k')\xi_{2m+2}} + \frac{\gamma'}{\alpha} e^{i(k_2+k')\xi_{2m+2}} \right] e^{i\left(\frac{2\pi t}{T} - k'x\right)} \end{cases}$$

wo $\xi_{2m+1} = x - x_{2m+1}$, $0 \leqq \xi_{2m+1} \leqq a$,

$\xi_{2m+2} = x - x_{2m+2}$, $0 \leqq \xi_{2m+2} \leqq b$

und C eine willkürliche Constante ist.

Aus diesem Ausdrucke 32) können wir ersehen, dass die Aenderung der Phase in den Abständen, welche im Vergleich zur Periode der Structur $(a + b)$ gross sind, und besonders, falls $k_1 a$ und $k_2 b$ klein sind, hauptsächlich von dem Factor $e^{-ik'x}$ herrührt. Also, in Annährung, pflanzen sich die Wellen in unserem nicht homogenen Medium in der Weise fort, als ob $\frac{2\pi}{k' \mathrm{T}}$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen wäre, wenn k' eine reelle Grösse ist. Wenn k' complex ist, ändert sich sowohl die Phase wie auch die Amplitude in Abhängigkeit von x; in diesem Falle besteht im ganzen nicht homogenem Medium eine Art von stehenden Wellen, aber mit einer Phase, welche von Lamelle zu Lamelle sich ändert, und mit einer Amplitude, welche von Lamelle zu Lamelle sich nach exponentialem Gesetz vermindert.

Untersuchen wir nun die Abhängigkeit von k' von der Periode T der Wellenbewegung. Nach dem Ausdrucke 18) haben wir:

$$18)\ \cos k'(a+b) = \cos k_1 a . \cos k_2 b - \tfrac{1}{2}\left(\frac{k_1 \rho_2}{k_2 \rho_1} + \frac{k_2 \rho_1}{k_1 \rho_2}\right) \sin k_1 a . \sin k_2 b,$$

oder in anderer Form

$$18')\ tg^2 \frac{k'(a+b)}{2} = \frac{tg^2 \frac{k_1 a}{2} + tg^2 \frac{k_2 b}{2} + \left(\frac{k_1 \rho_2}{k_2 \rho_1} + \frac{k_2 \rho_1}{k_1 \rho_2}\right) tg \frac{k_1 a}{2} . tg \frac{k_2 b}{2}}{tg^2 \frac{k_1 a}{2} . tg^2 \frac{k_2 b}{2} - \left(\frac{k_1 \rho_2}{k_2 \rho_1} + \frac{k_2 \rho_1}{k_1 \rho_2}\right) tg \frac{k_1 a}{2} . tg \frac{k_2 b}{2} + 1}.$$

Setzen wir allgemein

$$k' = n(1 - i\varepsilon)\, \Omega \mathrm{T},\ \ i = \sqrt{-1},$$

wo Ω die Geschwindigkeit des Schalles in freier Luft ist, und wir n den „Brechungsexponenten" und ε den Absorptionscoefficienten [1]) des nicht homogenen Medium nennen.

Die Formeln 18) und 18') lassen uns den Verlauf der Dispersions- und Absorptionscurven verfolgen.

[1]) Hier geht es nur über die Analogie; natürlich findet in unserem Falle keine eigentliche Absorption der Energie der Wellen statt.

Die allgemeine Gestalt dieser zwei Curven ist in Fig. 2 gezeichnet.

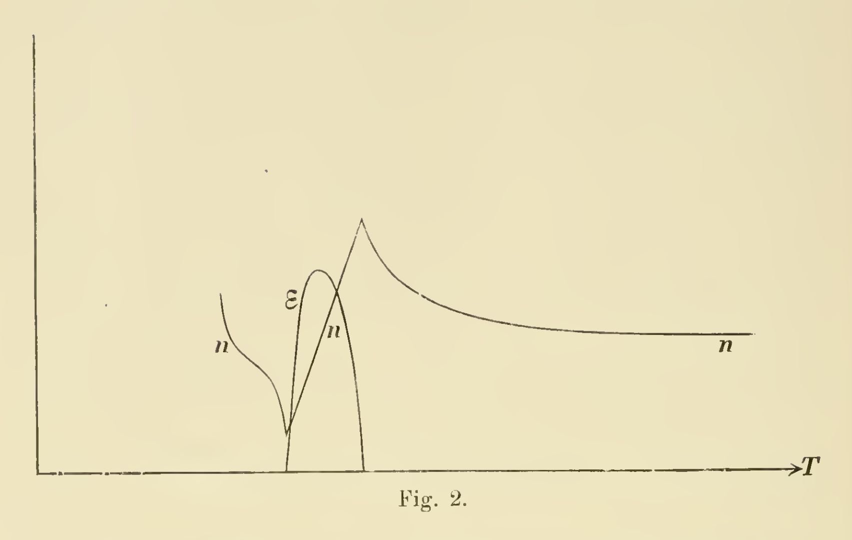


Fig. 2.

Die grösste Werthen von T, für welche k' eine complexe Zahl ist, sind durch die Wurzeln der Gleichung

$$33)\qquad tg^2\frac{k_1 a}{2}\, tg^2\frac{k_2 b}{2} - \left(\frac{k_1\rho_2}{k_2\rho_1}+\frac{k_2\rho_1}{k_1\rho_2}\right) tg\frac{k_1 a}{2}\, tg\frac{k_2 b}{2} + 1 = 0$$

gegeben. In diesem „Absorptionsgebiete" ist die Dispersionscurve eine gerade Linie, welche mit der T-Achse einen Winkel macht, dessen tangens der Periode der Structur $(a + b)$ des nicht homogenen Medium umgekehrt proportional ist [1]).

4. Ganz nach demselben Verfahren kann man den allgemeineren Fall behandeln, wo die akustischen Wellen sich unter einer Neigung zur x-Achse fortpflanzen. Für diesen Fall bekommen wir den entsprechenden Ausdruck für k' durch die Vertauschung in der Formel 18) k_1, bezw. k_2 mit $k_1 \cos i_1$, bezw. $k_2 \cos i_2$, wo i_1, bezw. i_2, den Winkel zwischen der x-Axe und der Fortplanzungsrichtung der Wellen inmitten der Lamelle der ersten, bezw. zweiten, Art bezeichnet und $k_1 \sin i_1 = k_2 \sin i_2$ ist.

4. Die oben entwickelten Formeln gelten auch für die elektro-

[1]) Vergl. mit dem Falle des complicirteren Baues des nicht homogenen Medium: Zittingsverslag Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. 1897—98. p. 473.

magnetischen Wellen, wenn wir unter Φ die electrische Kraft senkrecht zur Richtung der x-Axe verstehen, ρ_1 gleich ρ_2 setzen und wenn die Magnetisirungsconstanten der Lamellen beider Art gleich sind.

5. Ausser der Hinweisung der Analogie zwischen der Ausbreitung der Wellen in einem nicht homogenen Medium und der der Lichtwellen in optischen Mitteln kann die hier entwickelte Theorie auch zur Erklärung der akustischen Undurchsichtigkeit der Atmosphäre und der LIPPMANN'schen Farbenphotographien eine Anwendung finden und als Muster zur Theorie dieser Erscheinungen dienen.

Moskau, Universität.

ÜBER DIE GLEICHUNGEN DER ELECTRODYNAMIK FÜR BEWEGTE KÖRPER.

VON

EMIL COHN.

§ 1. Wenn man die Frage nach der „Ruhe oder Bewegung des Aethers" aller spekulativen Elemente entkleidet, so lautet sie: welche Form müssen die MAXWELL'schen Gleichungen für den Fall willkürlich vorgeschriebener Bewegungen erhalten? Unter „Bewegung" ist dabei — hier wie durchweg im Folgenden — Bewegung *ausgedehnter ponderabler Massen* verstanden.

Wir stellen die Erfahrungsthatsachen, von denen die aufzustellenden Gleichungen Rechenschaft zu geben haben, kurz zusammen:

1. Electrische Erscheinungen im engeren Sinn, d. h. solche, bei denen die zeitliche Ausbreitung des Feldes (Strahlung) nicht in Frage kommt. Hier ist alles ausschliesslich von der *relativen* Bewegung abhängig; diese Abhängigkeit ist gegeben durch das FARADAY'sche Inductionsgesetz.

2. Strahlungserscheinungen. Bei allen Beobachtungen handelt es sich um die Ausbreitung des Lichts in Körpern und Systemen von Körpern, welche eine *räumlich und zeitlich gleichförmige Geschwindigkeit* besitzen. „Relativ", bezw. „absolut" heisse, was auf einen Raum bezogen ist, der an dieser Geschwindigkeit teilnimmt, bezw. *nicht* teilnimmt. Die Erfahrung zeigt dann:

a. In denjenigen Körpern, welche sich electromagnetisch nicht vom leeren Raum unterscheiden, ist die absolute Ausbreitung unabhängig von der Bewegung. Die relative Ausbreitung ergiebt sich daher durch

geometrische Zusammensetzung der für ruhende Körper geltenden Ausbreitungsgeschwindigkeit mit der negativ genommenen Körpergeschwindigkeit. In diesem Satz ist das Gesetz der Aberration enthalten.

b. In den übrigen durchsichtigen Körpern erhält man die absolute Ausbreitungsgeschwindigkeit, indem man die für den Fall der Ruhe geltende Geschwindigkeit mit einem bestimmten Bruchteil der Körpergeschwindigkeit zusammensetzt. Sei die Geschwindigkeit u und der Brechungsexponent β dann ist dieser Bruchteil $\left(1 - \frac{1}{\beta^2}\right) u$. (Fizeau's Versuch mit strömendem Wasser.)

c. Der relative Strahlengang wird durch die Bewegung nicht geändert. Insbesondere: die beobachtete Aberration ist unabhängig von der Wahl der durchsichtigen Substanzen im Fernrohr (Linsen, Füllung mit Wasser).

d. Interferenzerscheinungen werden durch die Bewegung *nicht* beeinflusst. (MICHELSON u. MORLEY.)

Zwischen den Sätzen, welche unter 2 als Ausdruck der Beobachtung hingestellt sind, bestehen *geometrische* Beziehungen: sie sind geometrisch nicht unabhängig von einander; sie sind aber zugleich *in Strenge* geometrisch nicht verträglich mit einander. Wir wollen als Grössen n^{ter} Ordnung solche bezeichnen, welche die n^{te} Potenz des Verhältnisses der Körpergeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit als Faktor enthalten. Dann sind die Sätze unter 2 durchweg verträglich und teilweise abhängig von einander bezüglich der Grössen erster Ordnung; sie sind teilweise in Widerspruch mit einander bezüglich der Grössen zweiter Ordnung.

Für die Beobachtungen andererseits gilt: diejenigen unter 1 und 2 *a, b, c* können als verbürgt gelten bezüglich der Grössen *erster* Ordnung, diejenigen unter 2*d* hingegen auch bezüglich der Grössen *zweiter* Ordnung.

Die MAXWELL'schen Gleichungen für ruhende Körper sind *drei* an Zahl: die beiden Gleichungen, welche die Wechselbeziehungen zwischen den beiden Feldintensitäten und den beiden Polarisationen enthalten, und die Gleichung, welche den Wert der electromagnetischen Energie festsetzt. Wo es sich aber lediglich um den räumlich-zeitlichen Verlauf der Strahlung handelt, da kommt die letztgenannte Gleichung nicht in Frage.

Wir wollen desshalb unsere Aufgabe zunächst vereinfachen: die *ersten beiden* MAXWELL'schen Gleichungen sollen für den Fall *gleichförmiger* Bewegung aller Körper so modificiert werden, dass sie die Resultate unter 2 ergeben, und zwar in den obengenannten Grenzen der Genauigkeit.

§ 2. Zwei durchgeführte Theorien stehen sich hier gegenüber:
Nach der HERTZ'schen Theorie ist die relative Ausbreitung in aller Strenge unabhängig von der gemeinsamen Bewegung; die Theorie erklärt also die Thatsachen unter *c* und *d*, sie ist dagegen in Widerspruch mit den Thatsachen unter *a* und *b*. Die LORENTZ'sche Theorie ergiebt *alle* angeführten Thatsachen, aber alle nur als Näherungen *erster* Ordnung; sie widerspricht daher der Forderung zu *d*. Offenbar genügt man allen Forderungen, wenn man in den Gliedern erster Ordnung mit LORENTZ in Übereinstimmung bleibt, zugleich aber zum Ausdruck bringt, dass *die optische Länge eines in beliebiger geschlossener Curve verlaufenden Strahls durch die Bewegung nicht geändert wird.* Das heisst mit anderen Worten: die gesuchten Gleichungen müssen sich von den LORENTZ'schen derartig unterscheiden, dass nicht die Ausbreitungsgeschwindigkeit, sondern ihr *reciproker* Wert die nach der Ausbreitungsrichtung genommene Componente der Körpergeschwindigkeit linear enthält. Dieses Postulat führt zu folgendem Ansatz für die Lichtausbreitung in durchsichtigen Körpern:

$$\left.\begin{array}{l} \mathrm{P}(M) = \dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \ \mathfrak{E} = \varepsilon E - \varepsilon_0 \mu_0 [u M] \\[2ex] \mathrm{P}(E) = \dfrac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t}, \ \mathfrak{M} = \mu M + \varepsilon_0 \mu_0 [u E] \\[2ex] \Gamma(\mathfrak{E}) = 0 \\[1ex] \Gamma(\mathfrak{M}) = 0 \end{array}\right\} (A).$$

Die Gleichungen gelten mit Bezug auf *relative* Coordinaten. Es bedeuten

t die Zeit,

E und M electrische und magnetische Feldintensität,

ε und μ Dielectricitätsconstante und Permeabilität,

ε_0 und μ_0 die Werte dieser Constanten für das Vacuum,

u die nach Zeit und Ort constante Geschwindigkeit der Körper,

$\mathrm{P}(A)$ die Rotation (curl) des Vectors A,
$[A\,B]$ das Vectorprodukt von A und B,
$\Gamma(A)$ die Divergenz von A,
$+$ und $\frac{\partial}{\partial t}$ *Vector* — Addition bezw. — Differentiation.

Die Einheiten der electrischen und magnetischen Grössen sind so gewählt, dass

$$\varepsilon_0\,\mu_0\,V^2 = 1$$

wird, wo V die Lichtgeschwindigkeit im Vacuum (für $u = 0$) bedeutet. Die Gleichungen sollen überall gelten, auch dort, wo die physikalische Beschaffenheit der Körper stetig oder unstetig variiert. In dieser Festsetzung sind die „Stetigkeitsbedingungen" für Grenzflächen bereits enthalten.

Um zu zeigen, dass die Gleichungen (A) unseren Forderungen genügen, führen wir in ihnen die LORENTZ'sche Transformation aus:

$$\left.\begin{aligned} x' = x\;,\; y' = y\;,\; z' = z \\ t' = t - \varepsilon_0\,\mu_0\,(u_x . x + u_y . y + u_z . z) \end{aligned}\right\}\,(L).$$

Bezeichnen wir Rotation und Divergenz in dem neuen System durch P' bezw. Γ', so lautet das Resultat:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{P}'(M) &= \frac{\partial\,(\varepsilon\,E)}{\partial t'} \\ -\mathrm{P}'(E) &= \frac{\partial\,(\mu\,M)}{\partial t'} \\ \Gamma'(\varepsilon\,E) &= 0 \\ \Gamma'(\mu\,M) &= 0 \end{aligned}\right\}\,(B).$$

Wesentlich ist, das die Gleichungen (B) in *aller Strenge* aus (A) folgen, während die entsprechende Umformung bei LORENTZ nur bei Beschränkung auf die Glieder erster Ordnung gilt. Denkt man in (B) x, y, z, t für x', y', z', t' geschrieben, so hat man die MAXWELL'schen Gleichungen der Lichtfortpflanzung für *ruhende* durchsichtige Körper vor sich. Wir können also nach dem Vorgang von LORENTZ schliessen: Jedem im ruhenden System möglichen Strahlungsvorgang S_0 entspricht ein möglicher Vorgang S im bewegten System, bei welchem die

gleichen Werte E, M, welche im Punkte p zur Zeit t stattfanden, jetzt zur Zeit t' eintreten. Der Zeitunterschied $t' - t$ ist eindeutige Function der Lage von p.

Die Richtung des Lichtstrahls kann in S_0 definiert werden als gemeinsame Normale von E und M. Wir setzen fest: auch in den Gleichungen (A) sollen E und M die Vectoren bedeuten, zu welchen der Strahl normal ist; dann ist die Strahlrichtung in S überall identisch mit der Strahlrichtung in S_0. D. h. der relative Strahlengang wird durch die gemeinsame Bewegung nicht beeinflusst (siehe unter c).

Weiter aber: wenn einerseits in S_0, andrerseits in S das Licht auf zwei verschiedenen Wegen von p_1 nach p_2 gelangt, so wird die Zeit des Uebergangs zwar durch die Bewegung verändert, aber für beide Wege um *genau den gleichen Betrag*. Das Interferenzbild wird daher durch die Bewegung nicht beeinflusst (siehe unter d).

Wir betrachten näher ein System ebener Wellen; d. h. wir setzen an: alle Feldcomponenten sollen proportional einer und derselben Funktion des Arguments

$$n_x . x + n_y . y + n_z . z - t \tag{1}$$

sein. Damit dieser Ansatz den Gleichungen (A) genüge, muss

$$n_x = \nu_x + \varepsilon_0 \mu_0 u_x , \quad n_y = \nu_y + \varepsilon_0 \mu_0 u_y , \quad n_z = \nu_z + \varepsilon_0 \mu_0 u_z \tag{2}$$

$$\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2 = \varepsilon \mu \tag{3}$$

und E wie M normal zu ν sein. Die Richtung von ν ist also die Strahlrichtung, während n die Richtung der Wellennormale hat.

Es handle sich zunächst um ein electromagnetisch dem Vacuum gleichwertiges Medium; dann wird der Zahlwert $\nu = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \frac{1}{V}$. Man erhält also die Richtung der Wellennormale, indem man einen Vector von der Richtung des Strahls und der Grösse $\frac{1}{V}$ mit einem Vector von der Richtung der Bewegung und der Grösse $\frac{u}{V^2}$ zusammensetzt, oder einfacher: V mit u.

Dieser Satz, angewandt auf die Bewegung der Erde, ergiebt die beobachtete Aberration.

Für *jedes* Medium gilt das folgende: Die „Strahlgeschwindigkeit"

U ist ein dem Strahl paralleler Vector, der, vom Coordinatenursprung aus gezogen, auf der Ebene

$$n_x . x + n_y . y + n_z . z = 1 \tag{4}$$

endet. D. h. U ist bestimmt durch die Gleichungen

$$n_x . U_x + n_y . U_y + n_z . U_z = 1, \tag{5}$$

$$U_x = \varkappa . \nu_x, \quad U_y = \varkappa \; \nu_y, \quad U_z = \varkappa . \nu_z. \tag{6}$$

[Das gleiche Resultat erhält man, wenn man in der üblichen Weise U als den Radiusvector der von den Wellenebenen (4) eingehüllten Fläche definiert; denn dies heisst, dass neben (5) noch die Gleichung

$$(n_x + d n_x) U_x + (n_y + d n_y) U_y + (n_z + d n_z) U_z = 1$$

für alle zulässigen dn_x, dn_y, dn_z erfüllt sein soll oder

$$d n_x . U_x + d n_y . U_y + d n_z . U_z = 0,$$

oder nach (2)

$$d \nu_x . U_x + d \nu_y . U_y + d \nu_z . U_z = 0$$

für alle zulässigen $d\nu_x$, $d\nu_y$, $d\nu_z$. Da aber die einzige Bedingung für diese Grössen die aus (3) sich ergebende Gleichung

$$d \nu_x . \nu_x + d \nu_y . \nu_y + d \nu_z . \nu_z = 0$$

ist, so folgen die Gleichungen (6).]

Aus (5) und (6) ergiebt sich als Zahlwert von U:

$$U = \frac{\nu}{\nu_x n_x + \nu_y n_y + \nu_z n_z},$$

oder

$$\frac{1}{U} = \frac{\nu^2 + \nu . \varepsilon_0 \mu_0 u_\nu}{\nu} = \sqrt{\varepsilon \mu} + \varepsilon_0 \mu_0 . u_\nu, \tag{7}$$

wo u_ν die Componente von u nach der Richtung des Strahls bezeichnet. Es ist also die Zeit, welche der Strahllänge s entspricht,

$$t = \frac{s}{U} = \sqrt{\varepsilon \mu} . s + \varepsilon_0 \mu_0 u . s_u. \tag{8}$$

Das zweite, von u abhängige, Glied ist unabhängig von dem Medium, in welchem die Strecke s zurückgelegt wird, und giebt daher *denselben* Gesamtbetrag, wenn mittels beliebiger Reflexionen und Brechungen an ebenen Flächen eine gegebene anfängliche Wellenebene auf *verschiedenen* Wegen in eine ebenfalls gegebene Endlage übergeführt wird. Dies ist eine specielle Form des Satzes unter d und enthält das Resultat von MICHELSON und MORLEY.

Das bisherige gilt *streng*; *genähert* erhalten wir aus (7):

$$U = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}} - \frac{\varepsilon_0 \mu_0}{\varepsilon \mu} u_\nu, \text{ oder}$$

$$U = U^0 - \frac{1}{\beta^2} u_\nu, \tag{9}$$

wo U^0 die Strahlgeschwindigkeit bei ruhenden Körpern und β den Brechungsexponenten bezeichnet.

Die *absolute* Ausbreitungsgeschwindigkeit ist also

$$U^0 + \left(1 - \frac{1}{\beta^2}\right) u_\nu \text{ (siehe unter } a \text{ und } b).$$

§ 3. In § 2 wurde gezeigt, dass der Ansatz (A) mit keiner Erfahrung auf optischem Gebiet in Widerspruch ist. Wenn wir denselben auf die im engeren Sinn electrischen Erscheinungen anwenden wollen, so müssen wir der ersten Gleichung ein Glied für die electrische Leitung einfügen, und wir bedürfen ferner einer *dritten* Gleichung, welche den Wert der electromagnetischen Energie der Volumeinheit angiebt. Es muss dies eine Grösse sein, welche für $u = 0$ in den Wert $\frac{1}{2}(\varepsilon E^2 + \mu M^2)$ übergeht, und welche noch einer weiteren Bedingung genügt:

Wenn wir die erste der Gleichungen (A) mit E, die zweite mit M multiplizieren, und addieren, so entsteht auf der linken Seite die negativ genommene Divergenz des Vectors $[EM]$. Dieser Vector ist für *ruhende* Körper — seien sie isotrop oder krystallinisch — allgemein der POYNTING'sche Strahlungsvector. Die gleiche Bedeutung haben wir ihm auch für den Fall der Bewegung beigelegt; die Festsetzung, dass er diese Bedeutung behalten soll, gab unseren mathematischen Folgerungen aus (A) den physikalischen Inhalt. Das heisst aber: bei der soeben angedeuteten mathematischen Operation entsteht links die in der Zeiteinheit der Volumeinheit durch die Oberfläche zuströmende Energie.

Die rechte Seite ist folglich die Summe aus der Energievermehrung und der abgegebenen Arbeit. Diese Summe also muss im Falle $u =$ const. den Wert

$$E \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + M \cdot \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2} \varepsilon E^2 + \frac{1}{2} \mu M^2\right) + \varepsilon_0 \mu_0 u \cdot \frac{\partial}{\partial t} [EM]$$

erhalten, (wo unter $A \cdot B$ das scalare oder geometrische Produkt der Vectoren A und B verstanden ist.)

Sind die drei Grundgleichungen für den Fall $u =$ const. gemäss den soeben genannten Bedingungen gebildet, so haben wir ihnen noch Glieder einzufügen, welche Differentialquotienten der Geschwindigkeit enthalten.

Alle hier aufgezählten Zusätze zu (A) können die vollkommene Uebereinstimmung der Gleichungen mit den *optischen* Beobachtungen nicht aufheben. Sie sind so zu wählen, dass den bekannten *electrischen* Gesetzen in den Grössen erster Ordnung genügt wird. Dass diese Forderung erfüllbar sein muss, zeigt der Vergleich unserer Gleichungen mit den LORENTZ'schen.

Strassburg i/Els., den 13 November 1900.

UEBER EINE DARSTELLUNG DER LICHTDREHENDEN KÖRPER

VON

A. GARBASSO.

Herr J. C. Bose hat bekanntlich [1]) die Erscheinungen der Rotationspolarisation auf dem Gebiete der elektromagnetischen Strahlung nachgeahmt; dazu bediente er sich eines Stranges von Jutenfasern, der um die Strahlenrichtung als Axe tordirt wurde.

Den Versuch kann man berechnen, indem den Jutenfasern die Eigenschaften eines einaxigen Kristalles, also zwei verschiedene Dielektricitätskonstanten ε und e, nach der Axenrichtung und normal dazu, zugeschrieben werden.

Durch diese Betrachtung leitet man sechs für den Fall charakteristische Gleichungen ab; nämlich:

$$\left.\begin{aligned} A\mu\frac{\partial L}{\partial t} &= \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}, \\ A\mu\frac{\partial M}{\partial t} &= \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}, \\ A\mu\frac{\partial N}{\partial t} &= \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} A\varepsilon\frac{\partial}{\partial t}\left[X + K\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right)\right] &= \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y}, \\ A\varepsilon\frac{\partial}{\partial t}\left[Y + K\left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x}\right)\right] &= \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z}, \\ A\varepsilon\frac{\partial}{\partial t}\left[Z + K\left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}\right)\right] &= \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x}, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

[1]) J. C. Bose, Proc. Roy. Soc. London 63, 146—152, 1898.

In den Gleichungen bedeutet K eine Konstante, welcher die Dimensionen einer Länge zukommen; als Faktor enthält sie die Zahl $\frac{\varepsilon - e}{\varepsilon}$.

Aus (1) und (2) folgen in der üblichen Weise die Fortpflanzungsgleichungen, die dieselbe Form für elektrische sowie für magnetische Kräfte haben:

$$A^2 \varepsilon \mu \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[X + K\left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z}\right)\right] = \Delta X - \frac{\partial \Sigma}{\partial x},$$

$$\cdots\cdots \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad \cdots\cdots$$

$$A^2 \varepsilon \mu \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[N + K\left(\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y}\right)\right] = \Delta N - \frac{\partial \Gamma}{\partial z};$$

dabei ist zu setzen:

$$\Sigma = \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z},$$

und:

$$\Gamma = \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z}.$$

Dass die gefundenen Gleichungen einen lichtdrehenden Körper wirklich darstellen ist leicht zu beweisen; ebenfalls wird eine weitere interessante Eigenschaft unseres Modelles mit grosser Einfachkeit nachgewiesen.

Wir dürfen nähmlich als Lösung das System:

$$X_1 = \frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{T}(a_1 z - t), \qquad L_1 = \frac{1}{2} c_1 \cos \frac{2\pi}{T}(a_1 z - t),$$

$$Y_1 = \frac{1}{2} \cos \frac{2\pi}{T}(a_1 z - t), \qquad M_1 = -\frac{1}{2} c_1 \sin \frac{2\pi}{T}(a_1 z - t),$$

$$Z_1 = 0, \qquad N_1 = 0,$$

$$\frac{1}{a_1} = -\frac{\pi K}{T} + \sqrt{\frac{\pi^2 K^2}{T^2} + \frac{1}{A^2 \varepsilon \mu}},$$

$$c_1 = \frac{a_1}{A\mu},$$

sowohl wie das andere:

$$X_2 = \frac{1}{2} \sin \frac{2\pi}{T}(a_2 z - t), \qquad L_2 = -\frac{1}{2} c_2 \cos \frac{2\pi}{T}(a_2 z - t),$$

$$Y_2 = -\frac{1}{2} \cos \frac{2\pi}{T}(a_2 z - t), \qquad M_2 = -\frac{1}{2} c_2 \sin \frac{2\pi}{T}(a_2 z - t),$$

$$Z_2 = 0, \qquad N_2 = 0,$$

$$\frac{1}{a_2} = \frac{\pi K}{T} + \sqrt{\frac{\pi^2 K^2}{T^2} + \frac{1}{A^2 \varepsilon \mu}},$$

$$c_2 = \frac{a_2}{A\mu},$$

benutzen.

Wegen der Linearität der Gleichungen wird nun auch folgende Lösung eine passende sein:

$$X_3 = X_1 + X_2, \qquad L_3 = L_1 + L_2,$$

$$Y_3 = Y_1 + Y_2, \qquad M_3 = M_1 + M_2,$$

$$Z_3 = 0, \qquad N_3 = 0.$$

Im gegenwärtigen Falle kommen aber den elektrischen und magnetischen Schwingungen verschiedene Eigenschaften zu. Es ist die elektrische Störung eine linearpolarisirte, und dagegen entsteht der magnetische Strahl aus der Zusammensetzung einer linear- und einer circularpolarisirten Störung. Dagegen sind bei den Strahlen, welche der Lösung:

$$X_4 = X_3 - \frac{c_1 - c_2}{c_1} X_1, \qquad L_4 = L_3 - \frac{c_1 - c_2}{c_1} L_1,$$

$$Y_4 = Y_3 - \frac{c_1 - c_2}{c_1} Y_1, \qquad M_4 = M_3 - \frac{c_1 - c_2}{c_1} M_1,$$

$$Z_4 = 0, \qquad N_4 = 0,$$

entsprechen, diese Verhältnisse vertauscht. [1])

[1]) Im Falle des Lichtes werden die Abweichungen von der geradlinigen Form ganz unbedeutend. Es ist in Wirklichkeit die Rotation nach der Wegstrecke

Es ist recht interessant zu bemerken dass unsere Gleichungen, mindestens für den einfachen Fall den wir betrachtet haben, mit den Gleichungen des Herren H. A. LORENTZ vorzüglich übereinstimmen. [1])

Dazu empfiehlt es sich die Schreibart ein wenig zu ändern. Führen wir nähmlich zwei Vectoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, mit den Componenten $\frac{1}{A}X$, $\frac{1}{A}Y$, $\frac{1}{A}Z$, resp. L, M, N ein, so formen sich unsere Gleichungen um zu:

$$Rot\,\mathfrak{E} = -\mu\,\dot{\mathfrak{H}},$$

$$Rot\,\mathfrak{H} = -(A^2\varepsilon\,\dot{\mathfrak{E}} + A^2\varepsilon K\,Rot\,\dot{\mathfrak{E}}).$$

Es lauten aber in unserem Falle, in dem die Konstante μ zu Null wird, die Formeln des Herrn LORENTZ (o. a. O. S. 115)

$$Rot\,\mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{H}}, \qquad (\mathrm{IV}_e)$$

$$Rot\,\mathfrak{H} = 4\pi\,\dot{\mathfrak{D}}, \qquad (\mathrm{III}_e)$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{d} + \mathfrak{M}, \qquad (\mathrm{X})$$

$$\mathfrak{E} = 4\pi V^2\,\mathfrak{d}, \qquad (\mathrm{V}_e)$$

$$\mathfrak{E} = \sigma\,\mathfrak{M} + j\,Rot\,\mathfrak{M}. \qquad (\mathrm{XI})$$

eines Centimeters durch $(a_1 - a_2)\frac{\pi}{T}$ ausgedrückt, und deshalb muss $\frac{a_1 - a_2}{T}$ die Grössenordnung der Einheit haben. Setzen wir weiter $V^2 = \frac{1}{A^2\varepsilon\mu}$, so bekommen wir $\frac{a_1 - a_2}{T} = \frac{2\pi K}{T^2 V^2}$. Nun ist aber das Produkt TV mit den Wellenlängen (λ) des Lichtes vergleichbar, der Konstante K kommt also die Grössenordnung von λ^2 zu. Es wird endlich die Ordnung von $\frac{\pi K}{T}$ dieselbe wie die Ordnung von λV, einer gegen V sehr kleinen Grösse. Wir dürfen also $a_1 = \frac{1}{V-\theta}$, $a_2 = \frac{1}{V+\theta}$ und $\frac{a_1 - a_2}{a_1} = \frac{2\theta}{V-\theta}$ setzen. Offenbar hat die rechte Seite dieser Gleichung die Grössenordnung von λ; es stellt aber die linke Seite das Verhältniss der Amplituden dar für die (circular- resp. linearpolarisirten) Schwingungen, aus deren Zusammensetzung die Werthe L_3, M_k der magnetischen Kräfte sich ergeben.

[1]) *Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern.* Leiden E. J. BRILL, 1895.

und hieraus leitet man durch Elimination von $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{E}$:

$$Rot\,\mathfrak{H} = \left(\frac{\sigma}{V^2} + 4\pi\right)\dot{\mathfrak{M}} + \frac{j}{V^2}\,Rot\,\dot{\mathfrak{M}}. \qquad (III'_e)$$

Stellt doch die letztgefundene Gleichung, mit der Gleichung (IV_e) zusammen, ein System dar, das die grösste Aehnlichkeit mit unserem Systeme hat.

Dass auf der rechten Seite der Gleichung (III_e) das Moment an die Stelle der Kraft heraustritt hängt mit den eigenartigen Anschauungen der LORENTZ'schen Theorie innig zusammen; es sagen übrigens die Formeln aus, dass, im Falle der Exponentialfunctionen Kraft und Moment mit einander proportional sein müssen.

Turin.

REMARQUES SUR LES NORMALES BAROMÉTRIQUES ET LEUR USAGE DANS LA PRÉVISION DU TEMPS.

PAR

J. BOSSCHA.

Dans l'état présent de la météorologie, la prévision du temps est basée pricipalement sur le tracé, dans les cartes synoptiques, des lignes isobares et sur la détermination, en grandeur et en direction, des gradients barométriques. Pour obtenir ces données, il faut connaître les lectures du baromètre, faites simultanément dans diverses stations d'une région assez étendue, après que ces lectures, corrigées d'après les règles connues, ont été réduites à un même niveau. Tant que l'on peut admettre que la couche d'air comprise entre les niveaux de la plus haute et de la plus basse des stations considérées n'est pas le siége de perturbations locales qui peuvent modifier sensiblement les conditions météorologiques de la région, il est indifférent à quel niveau commun on veut ramener les pressions atmosphériques observées. Toutefois, dans le but d'une uniformité désirable on est convenu de les réduire au niveau de la mer. La correction qui en résulte et qui doit être ajoutée à celle qui ramène le poids de la colonne mercurielle à l'intensité de la pesanteur sous le parallèle de 45°, se calcule d'après la formule de Laplace. Malheureusement, les grandeurs qui entrent dans cette formule comportent des incertitudes quant à la valeur numérique que l'on doit leur appliquer dans chaque cas particulier, de sorte que l'on ne peut pas toujours répondre de l'exactitude de la correction calculée à quelques centièmes de sa valeur. C'est ainsi que, pour des stations très élevées, la réduction au niveau de la mer peut être une cause d'erreurs sensibles.

On a tâché d'éluder cette difficulté en remplaçant la réduction à un

même niveau par la méthode dite *des écarts barométriques*. Elle consiste à établir d'abord pour chaque station, pour chaque date de l'année et même pour les trois heures d'observation de chaque jour, ce qu'on appelle *la normale barométrique*. On la calcule en prenant la moyenne des hauteurs barométriques observées dans les mêmes lieux, aux mêmes dates et heures pendant une longue série d'années. La différence entre cette normale et la lecture barométrique obtenue à certaine heure est considérée comme un *écart* qui caractérise l'etat atmosphérique dans le lieu et au moment correspondants. On compare ensuite les écarts simultanés de diverses stations pour en déduire, au lieu du *gradient barométrique réel*, un *gradient des écarts*, auquel on attribue la même propriété, savoir celle d'indiquer la direction du vent par la perpendiculaire au gradient prise dans une direction qui, dans notre hemisphère, laisserait à gauche le côté bas de la pente.

On voit que la méthode des écarts est un moyen détourné de remplacer la correction du niveau, calculée d'après la formule de LAPLACE, par une correction déterminée empiriquement au moyen d'une longue suite d'observations. Il est évident aussi que, par ce procédé, on fait dépendre la direction conjecturée du mouvement de l'air, non pas seulement des pressions atmosphériques actuelles, mais aussi, implicitement, de celles qui se sont présentées pendant une longue suite d'années passées à la même heure et dans le même lieu.

La préférence à accorder à l'une ou à l'autre des deux méthodes a fait l'objet d'une discussion au *Congrès international des météorologistes réunis à Vienne du* 2 *au* 16 *septembre* 1873. L'examen de la question avait été confié à une commission composée de MM. BUYS BALLOT, SCOTT et NEUMAYER. Dans le *Rapport* du Congrès (p. 72) on a rendu compte de la discussion dans les termes suivants:

„Question 2. Pensez-vous qu'outre les communications de la direction et de la force du vent, qui se font déjà, il faille ajouter encore les gradients du baromètre pour annoncer le vent qui doit souffler?

Comment évaluera-t-on les gradients?

A. D'après la différence entre les observations faites aux différentes stations?

B. Faut-il réduire au niveau de la mer?

C. Doit-on comparer avec l'état normal du baromètre aux points considérés?

La commission est d'avis qu'outre les communications du vent, il faut encore ajouter les gradients du baromètre à l'époque de l'observation, afin de prévoir le vent qui doit souffler.

La commission s'est trouvée complètement d'accord sur cette première partie de la question; on ne peut pas en dire autant de la deuxième partie, car les préférences des savants consultés se sont portées en partie sur la méthode de réduction *B*, en partie sur la méthode *C*.

Au reste, les membres de la commission sont tombés d'accord sur ce point, que pour les stations qui ne sont pas à plus de 300 mètres au-dessus de la mer, la réduction au niveau moyen de la mer est admissible. Cet accord fut obtenu en vue particulièrement de la construction des isobares dans le but de signaler l'approche des tempêtes et après qu'on eut reconnu les difficultés théoriques de l'application de cette correction pour des hauteurs plus grandes que celle qui a été mentionnée ci-dessus."

Dans la séance du Congrès du 16 septembre 1873, après la lecture du Rapport de M. NEUMAYER, les propositions de la commission formulées dans le dernier alinéa cité ont été adoptées à l'unanimité.

La question semblait donc définitivement résolue pour les Pays-Bas, où l'on ne rencontre entre les stations principales que des différences de hauteur n'atteignant pas 50 mètres (Maastricht 50 m., Helder 6 m. au-dessus du niveau de la mer, d'après *l'Annuaire météorologique* pour 1897).

M. BUYS BALLOT, l'ancien directeur de l'Institut royal météorologique des Pays-Bas était un partisan convaincu de la méthode des écarts. Déjà en 1861[1]) il avait calculé les normales barométriques mensuelles pour un grand nombre de stations européennes. En 1876, [2]) il a étendu ces recherches et modifié les résultats dans le but d'obtenir, pour les prin-

[1]) *Sur la marche annuelle du Thermomètre et du Baromètre en Néerlande et en divers lieux de l'Europe déduite d'observations simultanées de* 1849 *à* 1850. *Publié par l'Académie Royale des sciences à Amsterdam*, 1861. *in*-4°.

[2]) *Marche annuelle du Thermomètre et du Baromètre en Néerlande, déduite d'observations simultanées de* 1843 *à* 1875 *en rapport avec les observations des stations normales Coppenhague, Greenwich et Paris. Institut Royal Météorologique des Pays-Bas*. Utrecht, Kemink et fils, 1876. in-4°.

cipales stations de notre pays, les données fondamentales nécessaires pour l'application de la méthode des écarts.

Malgré les résolutions du Congrès des météorologistes réunis à Vienne, on a continué dans les Pays-Bas jusqu'en mai 1900 de remplacer les gradients barométriques par les gradients des écarts et d'indiquer ces derniers dans les cartes synoptiques quotidiennes de l'Institut météorologique.

D'autre part M. HANN, dans un mémoire „*Ueber die Reduction der Barometerstände auf das Meeresniveau zum Zwecke der Sturmwarnungen*" [1]) annonça, peu de temps après le Congrès tenu à Vienne, qu'en conséquence du vote émis en faveur d'une application générale des réductions au niveau de la mer pour toutes les stations situées à des hauteurs au-dessous de 300 mètres, le service météorologique de l'Autriche abandonnerait la méthode des écarts à partir du 1er janvier suivant.

Dans son travail, M. HANN n'hésite pas à affirmer que la réduction au niveau de la mer se recommande par elle-même pour des stations de faible hauteur, comme étant la plus directe. Pour montrer combien peuvent être différentes les conclusions, auxquelles conduisent les deux méthodes, M. HANN donne l'exemple suivant: „Supposons qu'à certain jour de janvier la pression atmosphérique se trouve uniformément répartie sur l'espace entier compris entre l'Islande, le cap du Nord et Moscou et soit partout de 760 mm., réduite au niveau de la mer. Dans ce cas le gradient barométrique près du milieu de cette région est nécessairement nul, l'atmosphère dans l'intérieur de ce triangle sera en équilibre et on doit s'attendre à un vent faible ou à un calme complet. Considérée au point de vue de la méthode des écarts, la situation sera au contraire: Stykkisholm + 15, Hammerfest + 10, Christiania + 2, Bruxelles — 1,5; St.-Pétersbourg — 0,5, Moskau — 2 mm. La différence des écarts entre Stykkisholm et Bruxelles p. e. monte à plus de 16 millimètres, quoique le gradient barométrique soit nul. Réciproquement, lorsque les écarts ne sont que de — 2 à Stykkisholm et de + 2 à Bruxelles, la différence n'est que de 4 mm., la différence de pression effective au contraire monte à plus de 20 mm. et devrait faire prévoir que les vents prédominants du sudouest acquerront la force d'une tempête."

---

[1]) *Zeitschrift der Oesterreichischen Gesellschaft für Meteorologie, redigirt von* C. JELINEK *und* J. HANN, VIII. Band. 1873.

En dehors de ces difficultés théoriques il ne me semble pas superflu d'examiner de plus près la question pratique, celle de savoir si réellement la méthode des écarts peut fournir des données numériques plus sûres que celles dont on dispose dans la réduction au niveau de la mer. Cet examen m'a conduit à quelques remarques que je crois pouvoir me permettre de produire ici, parce que, depuis l'époque où M. BUYS BALLOT a publié ses normales barométriques, les progrès de la météorologie n'ont pas manqué de jeter quelque lumière sur cette question. En effet, il y a 25 ans, on ne pouvait pas encore apprécier suffisamment le rôle important que jouent les dépressions qui, venant de l'Atlantique et passant par la mer du Nord, troublent continuellement dans nos contrées l'état de l'atmosphère.

La première question qui se présente est la suivante: Dans quelle mesure peut on considérer une *moyenne* des lectures barométriques obtenues pendant une série d'années dans le même lieu, à une même date et à une même heure comme une *normale*, c'est-à-dire comme une constante physique propre à la localité et à l'époque données. On a tacitement admis l'identité de ces deux notions, laquelle pourtant a grandement besoin d'être verifiée dans chaque cas particulier. Il semblerait que l'on a appliqué, sans examen ultérieur, aux moyennes barométriques une conclusion qui peut paraître justifiée à l'égard des moyennes des températures. En effet, pour celles-ci on connaît les causes qui doivent produire des variations selon la position géographique de la station météorologique et selon les saisons. On sait que ces variations doivent être périodiques et que par leur amplitude elles doivent dominer l'influence des causes perturbatrices accidentelles. Généralement aussi on connaît les causes qui peuvent faire dépendre la température d'une localité de sa situation orographique. Dans l'état actuel de la science rien de tel n'existe pour les pressions de l'air. On sait seulement que, dans un état d'équilibre de l'atmosphère, la hauteur de la colonne de mercure, réduite au niveau de la mer et à l'intensité de la pesanteur sous le parallèle de 45°, ne doit, en aucun lieu, différer beaucoup de 760 mm., que les perturbations sont fréquentes et considérables et tellement irregulières qu'elles présentent le caractère d'écarts essentiellement accidentels.

Dans ces conditions, le moyen le plus propre pour décider si les normales barométriques ont une signification réelle, différente de celle d'une moyenne de chiffres pris au hasard entre certaines limites, consiste à ex-

aminer dans quelle mesure elles se vérifient par l'observation faite dans un lieu et à un moment donnés. L'*Annuaire* publié par l'Institut royal météorologique des Pays-Bas facilite beaucoup une telle recherche, parce qu'il donne directement pour trois heures différentes du jour l'écart barométrique des principales stations de notre pays. J'ai effectué la vérification pour 1897, d'après le dernier Annuaire paru. Après avoir constaté que les autres stations donnaient des resultats peu différents, j'ai choisi Groningen, parce que les observations y ont lieu sous la direction du professeur de physique, M. H. Haga, et me paraissent mériter le plus de confiance. Je considère chaque écart comme une erreur de la normale qui peut faire juger du degré d'exactitude que l'on peut lui accorder dans l'application à chaque cas particulier. Je trouve ainsi pour la somme des carrés des écarts $[\varepsilon^2]$ et pour l'écart moyen E les valeurs inscrites dans le tableau suivant où l'on a réuni les observations en 30 groupes de 30 ou 31 jours (90 ou 93 lectures), correspondant à peu près avec les mois de l'année.

Mois	Lectures	$[\varepsilon^2]$	E
janvier	90	6337,50	8,39
février	90	7894,32	9,37
mars	90	7264,33	8,98
arvil	90	3201,61	5,97
mai	93	3254,96	5,91
juin	90	2189,22	4,93
juillet	93	1991,75	4,63
août	93	2034,41	4,68
septembre	90	4845,86	7,34
octobre	93	10368,67	10,60
novembre	90	14368,24	12,63
décembre	93	12143,34	11,43.

La somme des écarts 75894,21 donne pour l'écart moyen m le chiffre extrèmement élevé: $m = 8,33$ mm. Toutefois, si l'on a égard aux différences considérables que présentent entre eux les écarts E des divers groupes mensuels on voit qu'il ne peut être question d'un écart moyen qui pourrait s'appliquer à toutes les dates de l'année. Il faut au moins distinguer entre les mois d'hiver: octobre, novembre, décembre, janvier,

février et mars, et les mois d'été. Les premiers contribuent pour près des $\frac{4}{5}$ à la somme des carrés des écarts. On trouve ainsi pour les écarts moyens m_e et m_h des mois d'été et d'hiver:

$$m_e = 5,65,$$
$$m_h = 10,14.$$

On reconnaît facilement dans le chiffre élevé des mois d'hivers l'influence des dépressions Atlantiques, dont les centres, après avoir passé par l'Angleterre, traversent la mer du Nord ou le nord de l'Atlantique, la Suède et la Norvège et se perdent pour la plupart dans la Russie. Plus fréquentes et surtout plus prononcées en hiver qu'en été, elles amènent, dans les pressions atmosphèriques, observées dans les stations de notre pays, des perturbations d'autant plus sensibles que ces stations sont situées plus près de la trajectoire des centres des dépressions.

Il nous paraît entièrement illusoire d'attribuer à des moyennes barométriques d'un certain nombre d'années la signification de normales, c'est-à-dire de constantes physiques, lorsque les observations isolées offrent des écarts tellement considérables.

Il est vrai que, d'après la loi des probabilités, dans une moyenne d'une série de 25 années l'erreur moyenne de la normale pour les mois d'hiver se calculerait à 2,03 mm., mais cela ne prouverait nullement que le chiffre obtenu approcherait de la vérité ou mériterait plus de confiance dans son application à mesure que l'on étend la série des années d'observation. En réalité, l'erreur moyenne de 2,03 mm. montrerait seulement que si l'on répétât le calcul un grand nombre de fois sur autant de différentes séries de 25 années, *réalisant les mêmes conditions*, les divers résultats, comparés entre eux, offriraient un écart moyen de cette valeur.

D'ailleurs, les normales dont on fait usage dans la méthode des écarts sont encore bien éloignées de présenter les garanties de moyennes déduites d'un nombre de données égal à celui des séries d'observations qui ont servi à les établir. En laissant de côté les variations journalières on trouve que, des 365 constantes qu'il faudrait déterminer pour obtenir les normales de chaque jour, on n'a calculé directement d'après les observations que 12, savoir les moyennes de chaque mois. On a cherché à déduire les autres par une interpolation. Pour faire voir jusqu'à quel point une telle déduction peut être permise nous avons tracé, dans la planche I pour les 4 stations principales: Vlissingen, Hel-

der, Groningen et Maastricht la distribution des valeurs mensuelles I à XII d'après les normales de la *Marche Annuelle* de 1876. Elles se rapportent aux valeurs directement observées, c'est-à-dire non réduites au niveau de la mer et au parallèle de 45°. Les corrections, à ajouter de ces deux chefs, se calculent à

1,17 mm. pour Vlissingen
1,11 „ „ Helder
1,41 „ „ Groningen
5,15 „ „ Maastricht,

pour la température 0° et la pression de 760 mm.

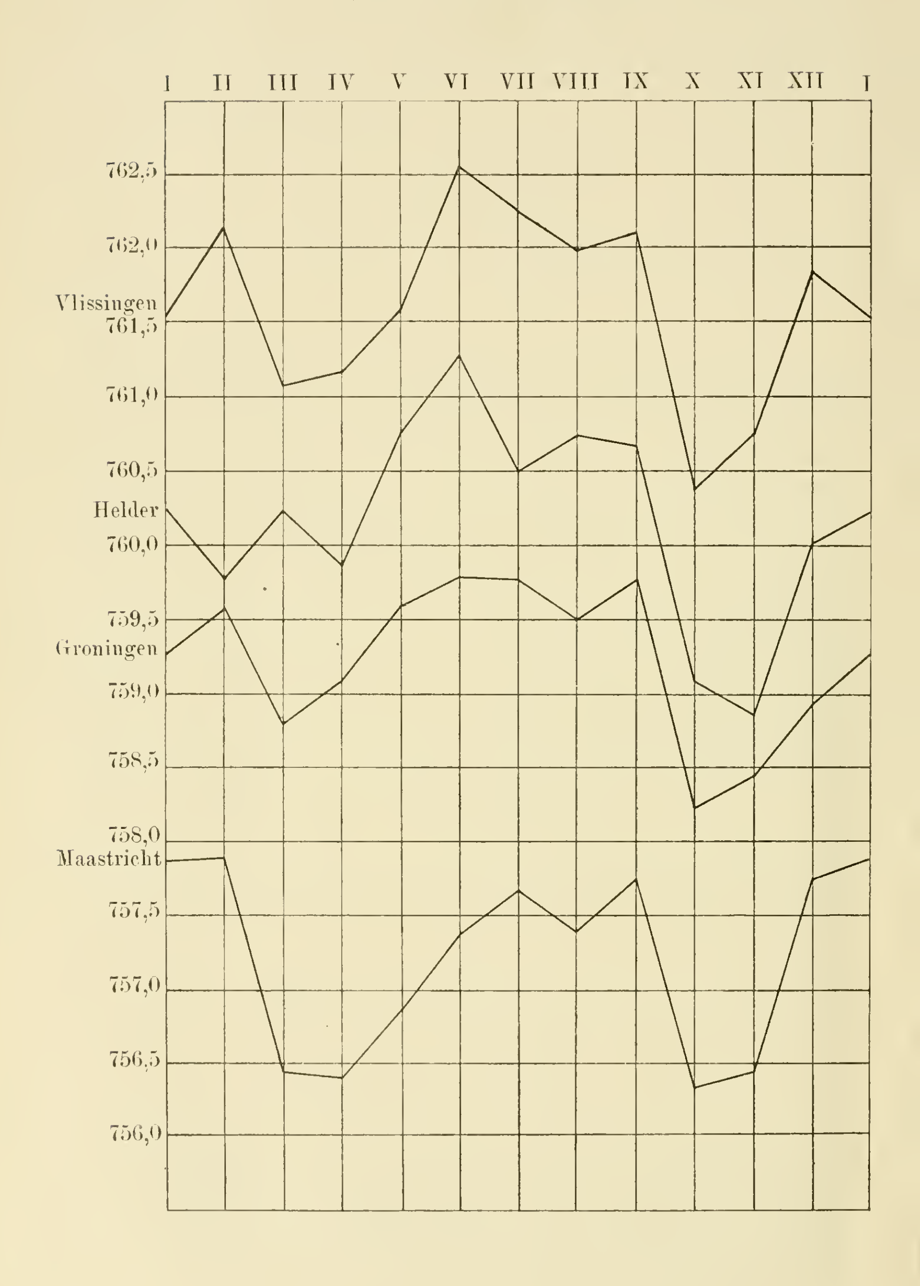
On voit que les normales montent et descendent de mois en mois d'une manière irrégulière par sauts brusques, qui rendent illégitime un calcul d'interpolation. En effet, en supposant même que les variations des normales de chaque jour suivent quelque loi, qui oserait affirmer que les variations alternantes que fait paraître le tracé pour l'année ne se produisent pas dans l'intervalle d'un mois à l'autre? On remarquera d'ailleurs, que les variations du baromètre dans les quatre stations aussi rapprochées concordent très peu. L'écart est surtout sensible pour les quatre premiers mois. Tandis que de janvier à février le baromètre monterait pour Vlissingen et Groningen, il descendrait pour Helder et resterait stationnaire pour Maastricht. De février à mars la normale de Vlissingen baisse d'un millimètre, celle de Maastricht de 1,5 mm.; Helder, au contraire, monte de près d'un millimètre.

Le degrè de confiance que l'on peut avoir dans les normales mensuelles ne s'accroît guère lorsqu' on examine de quelle manière elles ont été obtenues. En 1876, on pouvait disposer de séries d'observations s'étandant pour

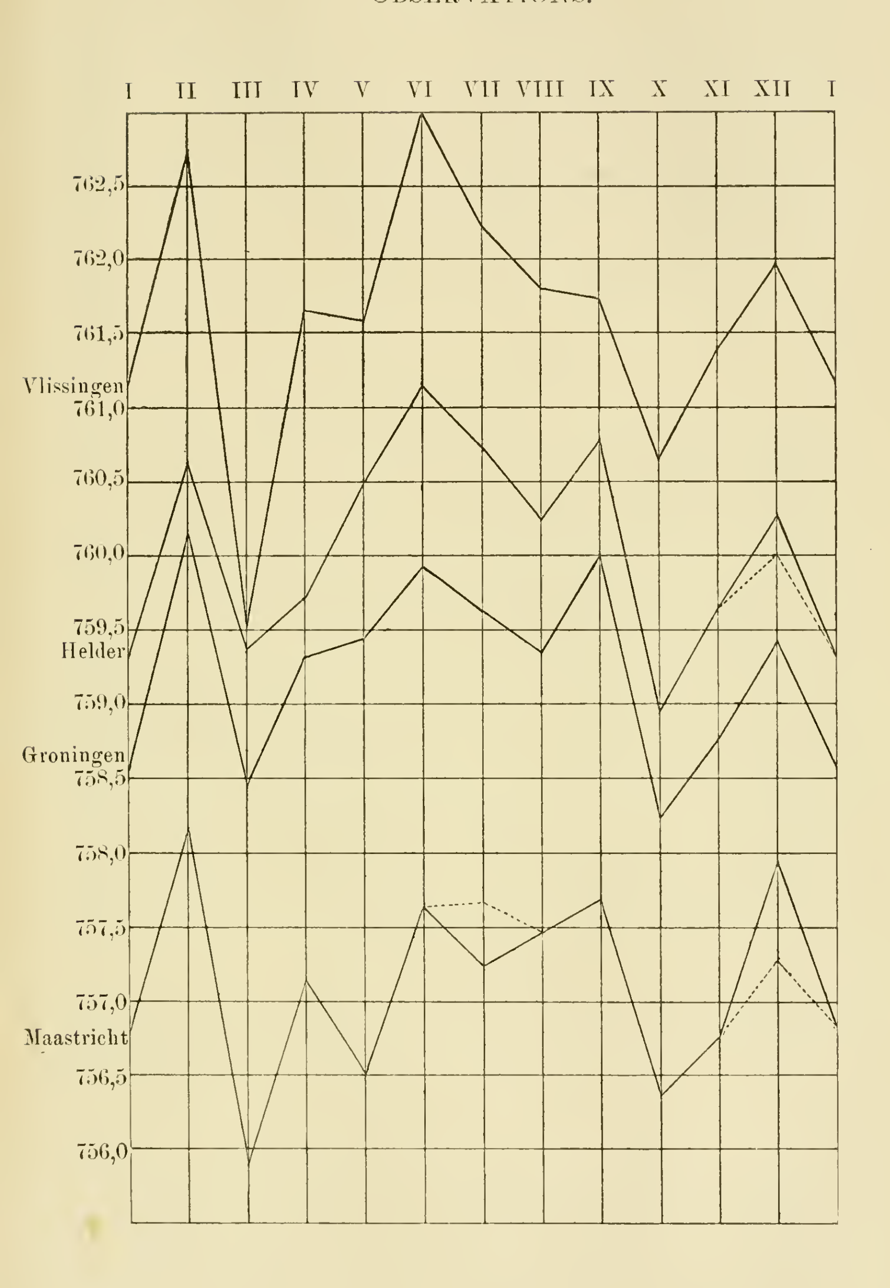
Helder de 1845 à 1874,
Maastricht de 1818 à 1833 et de 1852 à 1872,
Groningen de 1849 à 1874,
Vlissingen de 1855 à 1874.

Pour suppléer à l'insuffisance présumée de ces séries, on a tâché de faire bénéficier les résultats de données fournies par des séries plus longues, obtenues dans d'autres localités. Dans ce but, on a consideré la moyenne mensuelle, dérivée des observations de chacune des quatre

NORMALES BAROMÉTRIQUES D'APRÈS LA „MARCHE ANNUELLE."



MOYENNES BAROMÉTRIQUES D'APRÈS LES OBSERVATIONS.



stations même, comme une *normale provisoire* que l'on compare ensuite avec la moyenne pour la même période de la station à longue série. La différence est ensuite ajoutée à la normale mensuelle de cette dernière station, telle qu' on l'a calculée d'après la série entière. La somme est regardée comme la *normale difinitive* de la station à courte série. Ainsi, soit p la normale de janvier pour Paris de 1845 à 1874 (755,92) h celle de Helder pour la même période (759,30) donnant avec p une différence + 3,38 mm., P la normale définitive de janvier pour Paris (756,64). La normale définitive de janvier pour Helder H sera

$$H = P + h - p = 760,02.$$

La normale de Paris a été calculée d'une manière analogue d'après celle de Carlsruhe. Carlruhe, de son côté, a été déduit de Vienne, Greenwich et Paris, de sorte que les normales de Helder dépendent pour une partie seulement des observations faites à Helder même, pour une autre partie des lectures barométriques obtenues à Paris, à Carlsruhe, à Vienne, à Greenwich et, par Carlsruhe, encore une fois de celles de Paris.

Abstraction faite de la singulière complication de ce calcul qui, à moins que l'on n'en connaisse tous les détails, ne permet pas d'évaluer numériquement l'influence que les pressions atmosphériques observées dans chacun des lieux éloignés ont eue sur les normales de Helder, il est tout au moins très douteux que ce mode de calcul a pu augmenter la probabilité de la normale par l'accroissement du nombre d années dont elle a été tirée. En effet, en désignant par m_H, m_P, m_h, et m_p les valeurs des erreurs moyennes de H, P, h et p on a, en considérant comme indépendantes entre elles les sources d'erreur qui affectent ces données :

$$m_H^2 = m_P^2 + m_h^2 + m_p^2$$

tandis que le calcul direct de H d'après les observations de Helder même donnerait :

$$m_H^2 = m_h^2$$

Comme les valeurs h et p ont été déduites de séries de même étendue il faut attribuer aux erreurs moyennes m_h et m_p la même valuer. Mais alors, le calcul compliqué de la *Marche Annuelle,* bien loin d'avoir amélioré la normale de Helder, doit au contraire avoir plus que doublé

le carré de son erreur moyenne. Le calcul de la *Marche Annuelle* doit donc nécessairement supposer que la différence $h—p$ soit constante, ou bien, que les écarts du baromètre à Helder et à Paris, et implicitement aussi ceux de Helder, Carlsruhe, Greenwich et Vienne, sont tellement liés entre eux que leurs écarts se compensent presque complètement dans les moyennes. Cette dernière supposition est arbitraire et très peu vraisemblable. La première est décidément fausse. Paris, Carlsruhe et Vienne se trouvent placés dans des conditions tout à fait différentes de celles de Helder par rapport aux dépressions Atlantiques qui traversent la mer du Nord et qui, comme nous venons de le voir déjà par l'exemple de l'année 1897, exercent une influence prépondérante sur les pressions atmosphériques dans notre pays.

On peut d'ailleurs contrôler facilement jusqu' à quel point le calcul, qui fait dépendre la normale d'un station des observations barométriques de stations éloignées, a rendu les résultats plus probables que ceux que l'on obtiendrait en se bornant pour chaque station aux observations qu'elle a fournies elle-même. La Planche II représente le diagramme des moyennes que l'on obtient d'après ce dernier calcul. Les moyennes se rapportent aux mêmes périodes que celles de la Planche I à l'exception de celles de Maastricht que nous avons bornées aux années 1852 à 1874 pour les rendre plus comparables à celles des trois autres stations. Les données ont été empruntées aux pages 47—49 de la *Marche Annuelle* de 1876. En les comparant aux écarts des hauteurs barométriques observées, inscrits dans les Tables des pages 112, 113, 114, 116 et 121, on remarque dans les moyennes quelques erreurs, pour la plupart peu importantes, qui cependant pour les mois de juillet et décembre de Maastricht et décembre de Helder sont trop considérables pour pouvoir être négligées. Les parties pointillées du diagramme représentent la marche corrigée.

On voit que le calcul plus simple fournit pour les trois stations près de la mer du Nord, c'est-à-dire se trouvant dans des conditions peu différentes par rapport aux dépressions Atlantiques, des valeurs beaucoup plus concordantes que celles de la Planche I. La station Helder notamment s'est mise d'accord avec Vlissingen et Groningen.

On peut encore juger de la stabilité de ces moyennes en les comparant avec les données qui ont servi à les établir et en calculant les erreurs moyennes de ces dernières.

Ce procédé ne s'applique pas aux normales de la *Marche Annuelle*, parce que, comme nous venons de le voir, des éléments étrangers ont concouru à fournir ces valeurs.

Avec les moyennes des observations figurées dans la Planche II, le calcul fait reconnaître immédiatement que la différence, remarquée entre les mois d'hiver et les mois d'été pour les observations de 1897, se retrouve d'une manière tout aussi prononcée dans les écarts des éléments de notre calcul. En groupant les résultats exprimés en millimètres d'après ces catégories, on obtient, pour l'erreur moyenne de chaque donnée qui a fourni les moyennes mensuelles, le tableau suivant où *n* désigne le nombre d'années de chaque série.

Stations	*n*	mois d'été	mois d'hiver	année
Vlissingen	20	2,25	4,40	3,59
Helder	30	2,65	4,24	3,53
Groningen	26	2,50	4,28	3,54
Maastricht	23	2,17	4,28	3,44

Si l'on considère que, même en réunissant en une seule les trois observations d'un même jour, chaque donnée est la moyenne de 30 ou de 31 observations, on doit reconnaître qu'elles sont tellement variables que l'on ne peut les employer avec quelque sécurité dans un calcul, qui substituerait les gradients des écarts aux gradients barométriques directement observés. Dans les cas où, pour quelque station, l'erreur possible de la réduction au niveau de la mer excéderait celle auxquelles exposerait le calcul des écarts fait avec de pareilles données, il semblerait préférable d'exclure de la carte synoptique cette station, comme fournissant des données trop incertaines.

Ajoutons que l'on peut indiquer des cas qui doivent nécessairement conduire à des erreurs systématiques si l'on voulait considérer les moyennes barométriques comme des normales, dont on peut se servir dans chaque cas particulier, ou comme des constantes indiquant un état d'équilibre.

Il est facile, en effet, de concevoir une situation orographique d'une station telle, qu'elle doive causer dans les pressions observées dans deux stations voisines des différences, variables et même changeant de signe avec la direction du vent. Une chaîne semicirculaire de hauteurs s'étendant de l'est par le sud à l'ouest à proximité de l'une des stations produirait des différences opposées selon que le vent souffle du nord ou du sud. Dans la moyenne elles s'élimineraient en grande partie. Mais alors aussi, dans tous les cas où le vent régnant a une composante vers le nord ou vers le sud de quelque intensité, la moyenne ne peut être appliquée sans erreur.

De même, lorsque la pression atmosphérique pour une station telle que Helder est sujette à des perturbations comme celles que produisent les dépressions Atlantiques, et qu'il se trouvât que la fréquence et l'intensité de ces dépressions offriraient des fluctuations de longue période, il ne suffirait pas de prendre une moyenne s'étendant sur un certain nombre d'années; il faudrait, pour pouvoir employer une valeur suffisamment exacte, connaître la période et l'amplitude de cette variation et la phase dans laquelle on se trouve dans chaque cas particulier.

Enfin, on se tromperait en attribuant à la moyenne de quelques années le caractère d'une constante indiquant un *état d'équilibre*. Dans une saison troublée par les dépressions elle indique, au contraire, un *état de perturbation moyen*. En le méconnaissant on arrive à cacher les indices d'une perturbation existante par l'effet que des perturbations antérieures ont eu sur la prétendue normale. Un exemple récent peut servir à le montrer. Le mois d'octobre qui vient de s'écouler s'est signalé par une succession presque continuelle de dépressions, dont les centres ont pris le cours ordinaire de l'Angleterre à travers la mer du Nord vers la Norvège. A l'exception d'une accalmie du 19 au 26, causée par la présence, sur le sud de l'Angleterre et sur la France, d'une région atmosphérique de haute pression, le gradient barométrique a constamment été fortement incliné vers l'ouest, le nordouest et le nord selon la position temporaire du centre de dépression. Cette situation a eu pour effet d'élever considérablement la moyenne mensuelle de Maastricht au-dessus de celles de Vlissingen, Helder et Groningen. La somme des excès obtenus à 8 heures du matin a été, en millimètres,

M — Vl. 36,8; excès moyen 1,19
M — H. 92,2; „ 2,97
M — Gr. 118,9; „ 3,83.

Supposons maintenant qu' on eût pris la moyenne d'octobre 1900 comme *normale :* il est clair qu'alors, suivant la méthode des écarts, on ne reconnaîtrait plus comme réel un gradient barométrique existant, à moins que sa pente ne fût plus forte que celle du mois passé. Réciproquement cette méthode conduirait à indiquer un gradient descendant vers Maastricht lorsque, en réalité, la pression atmosphérique sur notre pays est uniforme. Il est vrai que cet effet peut s'atténuer dans une moyenne de quelques années, mais son influence doit toujours se faire sentir et ne peut manquer de causer des erreurs.

Je n'ai pas besoin d'insister sur ce point parce que, évidemment, le cas très probant, cité par M. Hann, doit être dû à une cause pareille.

Harlem, 20 *novembre* 1900.

QUELQUES REMARQUES SUR LA RÉDUCTION DES POSITIONS DES ÉTOILES MESURÉES SUR LES CLICHÉS PHOTOGRAPHIQUES.

PAR

H. G. v. d. SANDE BAKHUYZEN.

M. le professeur NYLAND, occupé des réductions de ses mesures de clichés photographiques, me fit remarquer qu'il y avait une différence entre les valeurs des corrections de l'aberration différentielle, déduites de la formule de M. KAPTEYN (Bull. du comité pour la carte du ciel Tome III p. 81) et de la formule que j'ai employée (Bull. du Comité pour la carte du ciel Tome I p. 178); il croyait que dans l'une ou l'autre de ces formules il s'était glissé une erreur.

Après l'examen de ces formules je pouvais lui communiquer qu'elles étaient exactes toutes les deux, et que la différence des corrections était causée par une différence dans les calculs nécessaires pour réduire les coordonnées corrigées en ascensions droites.

La différence en ascension droite entre l'origine des coordonnées et une étoile dont les coordonnées corrigées sont x et y est, jusqu'aux termes du troisième ordre inclus, égale à:

$$a = px \frac{1}{\cos\delta - py \sin\delta \sin 1'} - \frac{\sin^2 1'}{3} \left(px \frac{1}{\cos\delta - py \sin\delta \sin 1'} \right)^3$$

δ = déclinaison de l'origine des coordonnées,

$$p = \frac{1}{l \sin 1'},$$

l étant la distance focale de l'objectif, exprimée dans les mêmes unités que x et y.

La valeur de a, en minutes d'arc, dépend donc, non seulement de x et de y, mais aussi de δ, et pour le même cliché δ n'a pas la même valeur dans les différentes formules de réduction.

Dans la formule de M. KAPTEYN, δ est la déclinaison corrigée de la réfraction et de l'aberration annuelle, dans la formule que j'ai employée, δ est la déclinaison apparente corrigée seulement de la réfraction, et dans les formules de M. JACOBY (Bull. du Com. de la carte du ciel Tome III p. 4) δ représente la déclinaison apparente non corrigée de la réfraction [1]).

Il est facile à demontrer que les différences en ascension droite a, calculées d'après ces différentes formules s'accordent exactement.

Soit:

x et y les coordonnées mesurées d'une étoile;

$\Delta_0 x$ et $\Delta_0 y$ les corrections de ces coordonnées dans l'hypothèse que la déclinaison du centre soit δ_0;

Δx et Δy les corrections de ces coordonnées dans l'hypothèse que la déclinaison du centre soit $\delta = \delta_0 + \Delta\delta$, $\Delta\delta$ exprimé en minutes d'arc;

a la différence des ascensions droites, en minutes d'arc, du centre et de l'étoile.

On obtient, dans les deux hypothèses, pour a les valeurs suivantes.

$$a = \frac{p(x + \Delta_0 x)}{\cos\delta_0 - p(y + \Delta_0 y)\sin\delta_0 \sin 1'} - \frac{\sin^2 1'}{3}\left(\frac{p(x + \Delta_0 x)}{\cos\delta_0 - p(y + \Delta_0 y)\sin\delta_0 \sin 1'}\right)^3$$

et

$$a = \frac{p(x + \Delta x)}{\cos(\delta_0 + \Delta\delta) - p(y + \Delta y)\sin(\delta_0 + \Delta\delta)\sin 1'} - \frac{\sin^2 1'}{3}\left(\frac{p(x + \Delta x)}{\cos(\delta_0 + \Delta\delta) - p(y + \Delta y)\sin(\delta_0 + \Delta\delta)\sin 1'}\right)^3$$

Les ascensions droites du centre ne figurant pas dans ces formules, on peut les supposer égales dans les deux hypothèses, la valeur de a sera donc la même dans les deux formules, et on obtient:

---

[1]) Dans une des formules de M. JACOBY il y a une erreur, au lieu de:

$$M_y = 15\,k\,(G\,H\cos\delta - H\sin\delta)\sin 1''$$

il faut lire:

$$M_y = 15\,k\,(G\,H\cos\delta + H\sin\delta)\sin 1''.$$

$$\frac{p(x + \Delta_0 x)}{\cos\delta_0 - p(y + \Delta_0 y)\sin\delta_0 \sin 1'} =$$
$$= \frac{p(x + \Delta x)}{\cos(\delta_0 + \Delta\delta) - p(y + \Delta y)\sin(\delta_0 + \Delta\delta)\sin 1'}$$

La différence des deux derniers termes de a, étant une quantité de troisième ordre, peut être négligée.

En développant $\cos(\delta_0 + \Delta\delta)$ et $\sin(\delta_0 + \Delta\delta)$ on peut négliger dans le deuxième membre les termes avec $\Delta^2\delta\sin^2 1'$, $(\Delta y - \Delta y_0)\sin 1'$ et $y\,\Delta\delta\sin^2 1'$; l'équation précédente se réduit alors à :

$$\frac{x + \Delta_0 x}{\cos\delta_0 - p(y + \Delta_0 y)\sin\delta_0 \sin 1'} =$$
$$= \frac{x + \Delta x}{\cos\delta_0 - p(y + \Delta_0 y)\sin\delta_0 \sin 1' - \sin\delta_0\,\Delta\delta\sin 1'}$$

On en déduit aisément l'équation suivante :

$$\Delta_0 x - \Delta x = x\,tg\,\delta_0\,\Delta\delta\sin 1' + p\,x\,y\,tg^2\delta_0\,\Delta\delta\sin^2 1'$$

Quand δ_0 n'est pas trop fort, on peut négliger le dernier terme, et l'équation se réduit à :

$$\Delta_0 x - \Delta x = x\,tg\,\delta_0\,\Delta\delta\sin 1'$$

Cette équation conduit immédiatement au résultat suivant; la variation de a a la même valeur, soit qu'on augmente la déclinaison du centre d'une quantité $\Delta\delta$, soit qu'on augmente la correction de x d'une quantité $x\,tg\,\delta\,\Delta\delta\sin 1'$.

Nous pouvons appliquer cette relation aux formules de réduction de la réfraction, d'une part de M. Jacoby, d'autre part de M. Baillaud, de M. Kapteyn et de moi qui, en se bornant aux termes du premier ordre, sont identiques.

M. Jacoby prend, comme déclinaison du centre, la valeur δ_0 non corrigée de la réfraction, dans les autres formules la déclinaison est corrigée de la refraction et égale à $\delta_0 + \Delta\delta$. La distance zénitale étant z et l'angle parallactique p, on trouve :

$$\Delta\delta = -k\,tg\,z\cos p,$$

donc :

$$\Delta_0 x - \Delta x = \quad k\,tg\,z\cos p\,tg\,\delta_0\sin 1'\,x.$$

Quand on substitue dans les formules de M. JACOBY, pag. 4, les valeurs p, z et δ_0 on trouve

$$\Delta_0 x = k \left\{ 1 + sin^2 p\, tg^2 z - tg\, z\, cos\, p\, tg\, \delta_0 \right\} x + k \left\{ tg^2 z\, sin\, p\, cos\, p - - sin\, p\, tg\, z\, tg\, \delta_0 \right\} y;$$

en faisant les mêmes substitutions dans les formules de M. BAILLAUD, de M. KAPTEYN et de moi, on trouve:

$$\Delta x = k \left\{ 1 + sin^2 p\, tg^2 z \right\} x + k \left\{ tg^2 z\, sin\, p\, cos\, p - sin\, p\, tg\, z\, tg\, \delta_0 \right\} y.$$

La différence de ces deux corrections est identique à celle que l'on a déduite de $\Delta \delta$.

M. JACOBY a appliqué ses formules à la réduction d'un cliché qui avait été mesuré et réduit auparavant par M. HENRY. Il a trouvé entre les deux séries des a de petites différences systématiques que l'on a attribué à tort à la différence des méthodes de réduction.

Quand M. JACOBY se serait servi dans la réduction du cliché, de la déclinaison du centre non corrigée de la réfraction, ce qui n'est pas certain, les a réduits d'après les deux méthodes devraient être identiques. Et même dans le cas où M. JACOBY se serait servi d'une autre déclinaison, cette circonstance ne pouvait avoir aucune influence sur les résultats finals, puisque M. JACOBY et M. HENRY ont corrigé les positions des étoiles au moyen des mêmes étoiles de repère, en admettant pour les x *et* les y des corrections de la forme $a\,x + b\,y + c$, ce qui fait disparaître entièrement une différence quelconque dans la valeur de la déclinaison du centre. Les petites différences des deux séries sont donc probablement causées par des erreurs de calcul.

En second lieu nous comparerons les formules de réduction pour l'aberration annuelle de M. KAPTEYN et de moi. J'ai adopté δ_0 égal à la déclinaison apparente corrigée de l'effet de la réfraction; M. KAPTEYN s'est servi de la déclinaison $\delta_0 + \Delta\delta$, corrigée de l'effet de la réfraction et de l'aberration.

D'après les notations du Berl. Jahrbuch on trouve:

$$\Delta \delta = - C (tg\, \varepsilon\, cos\, \delta_0 - sin\, \alpha\, sin\, \delta_0) - D\, cos\, \alpha\, sin\, \delta_0,$$

donc:

$$\Delta_0 x - \Delta x = \{ C \sin \alpha \sin \delta_0 \, tg \, \delta_0 - C \, tg \, \varepsilon \sin \delta_0 - \\ - D \cos \alpha \sin \delta_0 \, tg \, \delta_0 \} \, x \sin 1'$$

En substituant dans les formules de M. KAPTEYN et de moi, au lieu des quantités auxiliaires, les valeurs de C et de D on trouve,

d'après la formule de M. KAPTEYN :

$$\Delta x = \{ C \sin \alpha \cos \delta_0 + C \, tg \, \varepsilon \sin \delta_0 - D \cos \alpha \cos \delta_0 \} \sin 1' \, x - \\ - \{ C \cos \alpha \, tg \, \delta_0 + D \sin \alpha \, tg \, \delta_0 \} \sin 1' \, y,$$

d'après ma formule:

$$\Delta_0 x = \{ C \sin \alpha \sec \delta_0 - D \cos \alpha \sec \delta_0 \} \sin 1' \, x - \{ C \cos \alpha \, tg \, \delta_0 + \\ + D \sin \alpha \, tg \, \delta_0 \} \sin 1' \, y$$

La différence de ces deux corrections est égale à celle que nous avions trouvée précédemment.

Je me permets d'ajouter quelques remarques à propos des réductions des clichés. Dans les formules de réduction, les coordonnées sont déterminées par rapport à un système d'axes rectangulaires, passant par le centre de la plaque; une de ces axes est la projection du cercle horaire apparent. En corrigeant les coordonnées de la réfraction et de l'aberration annuelle, la direction de l'axe des y ne coïncide plus avec le nouveau cercle horaire, et on simplifiera certainement les formules de réduction, en donnant à ces axes une petite rotation afin de rétablir cette coïncidence.

La valeur de cette rotation causée par la réfraction est égale à:

$$k \, tg \, z \, tg \, \delta \sin p,$$

la différence entre le parallèle apparent et le parallèle vrai.

La rotation causée par l'aberration annuelle est égale à:

$$C \cos \alpha \, tg \, \delta + D \sin \alpha \, tg \, \delta.$$

La nutation et la précession n'ont sur les positions des étoiles d'autre effet qu'une rotation des axes. Afin de ramener ces axes à la position moyenne, pour la même époque et corrigée de la nutation, il faut donner une rotation de :

$$-\frac{\sin\varepsilon\sin\varkappa\,\Delta\lambda+\cos\varkappa\,\Delta\varepsilon}{\cos\delta}$$

$\sin\varepsilon\,\Delta\lambda = 6.''86\sin\Omega\,,\quad \Delta\varepsilon = 9.''22\cos\Omega$

La rotation des axes causée par la précession, en passant d'une époque T à une époque $T+t$ est égale à:

$$-n\,t\frac{\sin\varkappa}{\cos\delta}.$$

La somme de toutes ces rotations est:

$$\Delta R = \frac{1}{\cos\delta}\Big\{(-nt+D\sin\delta-\sin\varepsilon\,\Delta\lambda)\sin\varkappa+(C\sin\delta-\Delta\varepsilon)\cos\varkappa+ \\ +k\,tg\,z\sin\delta\sin p\Big\}$$

En mesurant les x et les y des étoiles par rapport à des axes qui font avec le cercle horaire et le parallèle apparent une angle ΔR, on simplifie les corrections, et l'on obtient immédiatement les positions moyennes pour une époque déterminée. Dans ce cas les corrections pour la réfraction et l'aberration sont :

$$\Delta x = \Big\{k(1+\sin^2 p\,tg^2 z)+C\sin\varkappa\cos\delta+C'tg\,\varepsilon\sin\delta- \\ -D\cos\varkappa\cos\delta\Big\}x\sin 1'+k\,tg^2 z\sin p\cos p\,y\sin 1'$$

$$\Delta y = \Big\{k(1+\cos^2 p\,tg^2 z)+C\sin\varkappa\cos\delta+C'tg\,\varepsilon\sin\delta- \\ -D\cos\varkappa\cos\delta\Big\}y\sin 1'+k\,tg^2 z\sin p\cos p\,x\sin 1'$$

Une variation $\Delta\delta$ de la déclinaison du centre ayant sur les ascensions droites calculées la même influence qu'une variation de x égale à $x\,tg\,\delta\,\Delta\delta\sin 1'$, on peut simplifier la correction Δx et la réduire à :

$$\Delta x = k\,tg^2 z\sin p\cos p\,y\sin 1'.$$

en augmentant en même temps la valeur de δ, corrigée de la réfraction et de l'aberration, d'une quantité:

$$\Delta\delta = \frac{1}{tg\,\delta}\Big\{k(1+\sin^2 p\,tg^2 z)+C\sin\varkappa\cos\delta+C'tg\,\varepsilon\sin\delta-D\cos\varkappa\cos\delta\Big\}$$

Cette simplification peut servir seulement quand $tg\,\delta$ n'est pas trop petite.

On peut même retenir, sans correction aucune, les valeurs mesurées des x, en donnant aux axes encore une petite rotation :

$$- k \, tg^2 z \sin p \cos p,$$

qui augmente la correction Δy d'une petite quantité :

$$k \, tg^2 z \sin p \cos p \, y \sin 1'.$$

Résumons : dans le cas que l'orientation de la plaque et l'ascension droite et la déclinaison de l'origine des coordonnées sont exactement connus, il faut :

1° mesurer les x et les y par rapport à des axes qui font avec le cercle horaire et le parallèle apparent un angle :

$$\Delta R = \frac{1}{\cos \delta} \left\{ (-nt + D \sin \delta - \sin \varepsilon \, \Delta \lambda) \sin \alpha + (C \sin \delta - \Delta \varepsilon) \cos \alpha \right\} + \\ + k \, tg \, z \sin p (\sin \delta - tg \, z \cos p),$$

2° corriger les y d'une quantité :

$$\Delta y = \left\{ k (1 + \cos^2 p \, tg^2 z) + C \sin \alpha \cos \delta + C \, tg \, \varepsilon \sin \delta - \\ - D \cos \alpha \cos \delta \right\} y \sin 1' + k \, tg^2 z \sin 2p \, x \sin 1',$$

3° déduire des x non corrigés et des y corrigés les ascensions droites et les déclinaison, en se servant des formules connues et en introduisant dans la formule pour l'ascension droite, au lieu de la déclinaison δ du centre corrigée de l'aberration et de la réfraction, la valeur :

$$\delta + \frac{1}{tg \, \delta} \left\{ k (1 + \sin^2 p \, tg^2 z) + C \sin \alpha \cos \delta + C \, tg \, \varepsilon \sin \delta - D \cos \alpha \cos \delta \right\}$$

Dans le cas où l'orientation de la plaque et la position du centre ne sont pas exactement connues, ce qui est le cas général, il faut d'abord, d'après les formules indiquées sous 3° déduire les valeurs des x et des y des étoiles de repère de leurs ascensions droites et de leurs déclinaisons, corriger ensuite les y d'après la formule 2°, et puis déterminer les erreurs de l'orientation et de la position du centre de la comparaison des x et des y mesurés et calculés.

ELEKTRODYNAMISCHE ELEMENTARGESETZE

VON

E. WIECHERT.

I. Grundlagen der Theorie.

1. *Vorwort.* Die neuere, sich auf Maxwell stützende Elektrodynamik ist durch Unterscheidung zwischen Aether und Materie im Innern der sinnlich wahrnehmbaren Körper in so weitem Maasse zu den Ansichten der älteren Schule zurückgekehrt, dass der einstige Gegensatz nicht mehr besteht. Die *„elektrischen Theilchen"* der alten Theorien sind wiederum zu Recht gelangt; wir haben aber gelernt, die Vermittlung ihrer Wechselwirkungen durch das Zwischenmedium zu verfolgen. So ist das grosse Problem gelöst, welches vor Maxwell zwar vielfach formulirt wurde, aber allen Bemühungen widerstand; und Maxwell's Beitrag erscheint nicht mehr als ein Umsturz, sondern als ein Fortschritt im natürlichen Gange der Entwicklung.

H. A. Lorentz war der erste, der den Unterschied zwischen Aether und Materie in der Maxwell'schen Theorie mit Erfolg verwerthete, und er machte dabei von vorne herein auf die Annäherung an die älteren Theorien aufmerksam, welche sich dann einstellt. In der Überzeugung, dass hierauf im Interesse unserer Wissenschaft nicht genug Gewicht gelegt werden kann, weiss ich heute, wo es sich um eine Ehrung dieses Physikers handelt, kein passenderes Tema zu wählen, als eines, welches für den Zusammenschluss der alten und neuen Theorien einen weiteren Baustein zu bringen sucht.

In den Bezeichnungen schliesse ich mich an meinen Beitrag zur Festschrift für die Feier der Enthüllung des Gauss-Weber-Denkmals

zu Göttingen, 1899 [1]); auf diesen verweise ich auch für nähere Ausführungen.

2. Die Namen „*Aether*" und „*Materie*" gebrauche ich in ganz ähnlichen Sinne wie H. A. LORENTZ. Da ich überdies schon mehrfach Gelegenheit genommen habe, mich über diesen Punkt auszusprechen, so werden hier wenige Worte genügen.

Das optische Verhalten strömender Flüssigkeiten und ähnliche Erscheinungen zeigen, dass die sinnlich wahrnehmbare Materie bei ihren Bewegungen selbst im Innern die Lichtwellen nicht mit sich fortträgt; auch die Aberration des Lichtes führt, wie H. A. LORENTZ gezeigt hat, zu demselben Schlusse. Indem wir das Licht nach MAXWELL als einen elektrodynamischen Vorgang auffassen, sind wir gezwungen, im Innern der Materie noch einen Träger der elektrodynamischen Erscheinungen anzunehmen, der sich an den sinnlich wahrnehmbaren Bewegungen nicht betheiligt. *Um diese Thatsache bequem im Worte zu kleiden, unterscheiden wir zwischen Aether und Materie.* Spekulationen über ihr gegenseitiger Verhältniss sind für die unmittelbaren Zwecke der Elektrodynamik nicht nothwendig; so können wir es zum Beispiel dahingestellt sein lassen, ob es sich um verschiedene Stoffe, oder um denselben Stoff in verschiedenen Zuständen handelt. Beiden, Materie und Aether sind uns Bilder, die wir von unserem, menschlichen Standpunkt in der Natur sehen; dem weiteren Fortschritt der Wissenschaft bleibt überlassen, zu entscheiden, was ihnen in Wirklichkeit entspricht.

Während die Materie uns in mannigfachsten Variationen der Art, der Anhäufung und der Bewegung entgegentritt, genügt für die Darstellung unserer Erfahrungen die Annahme, dass der Aether die ganze uns zugängliche Welt ohne merkliche Lücken und ohne merkliche Bewegungen überall mit denselben äusserst einfachen Eigenschaften erfüllt. Dieses gilt auch von dem Bereiche, den die Materie beansprucht, sodass sie ganz von dem Aether durchtränkt erscheint, ohne ihn merklich zu verdrängen.

Zur Kennzeichnung der elektrodynamischen Eigenschaften des Aethers genügt eine einzige Konstante, die Lichtgeschwindigkeit V bei Abwe-

[1]) Bei TEUBNER, Leipzig.

senheit der Materie. Zur Beschreibung der elektrodynamischen Vorgänge müssen gerichtete Grössen, Vektoren, verwendet werden.

3. Wir wollen von der *Optik* im freien Aether ausgehen. Für sie können Vektoren sehr verschiedener physikalischer Bedeutung in Betracht gezogen werden. Ist K ein solcher Vektor, dann darf als Schwingungsgleichung für eine Komponente K_ν parallel der beliebigen Richtung ν angenommen werden:

$$\frac{\partial^2 \mathsf{K}_\nu}{\partial t^2} = V^2 \left(\frac{\partial^2 \mathsf{K}_\nu}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathsf{K}_\nu}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathsf{K}_\nu}{\partial z^2} \right). \tag{1}$$

Dabei gilt die folgende Bedingung als Ausdruck der Transversalität der Schwingungen und der Annahme, dass auch der Fall der Erregungslosigkeit möglich ist:

$$\frac{\partial \mathsf{K}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathsf{K}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathsf{K}_z}{\partial z} = 0. \tag{2}$$

Zu jedem herausgegriffenen Vektor K lässt sich ein gewisser zweiter H zuordnen, der mit ihm in reciproker Beziehung steht. Wir erhalten H durch die Definitionsgleichungen

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \mathsf{H}_x}{\partial t} &= V \left(\frac{\partial \mathsf{K}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathsf{K}_y}{\partial z} \right), \\ \frac{\partial \mathsf{H}_y}{\partial t} &= V \left(\frac{\partial \mathsf{K}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathsf{K}_z}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial \mathsf{H}_z}{\partial t} &= V \left(\frac{\partial \mathsf{K}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathsf{K}_x}{\partial y} \right), \end{aligned} \right. \tag{3}$$

$$\frac{\partial \mathsf{H}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathsf{H}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathsf{H}_z}{\partial z} = 0. \tag{4}$$

Sie ergeben mittels (1) und (2) als Analogon zu (3):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \mathsf{K}_x}{\partial t} &= - V \left(\frac{\partial \mathsf{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathsf{H}_y}{d z} \right), \\ \frac{\partial \mathsf{K}_y}{\partial t} &= - V \left(\frac{\partial \mathsf{H}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathsf{H}_z}{\partial x} \right), \\ \frac{\partial \mathsf{K}_z}{\partial t} &= - V \left(\frac{\partial \mathsf{H}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathsf{K}_x}{\partial y} \right) \end{aligned} \right. \tag{5}$$

und als Analogon zu (1):

$$(6) \qquad \frac{\partial^2 \mathsf{H}_\nu}{\partial t^2} = V^2 \left(\frac{\partial^2 \mathsf{H}_\nu}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathsf{H}_\nu}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathsf{H}_\nu}{\partial z^2} \right).$$

Das Formelsystem (2), (3), (4), (5) als Ersatz für (1) und (2) bezüglich (4) und (6) wurde von HERTZ 1884 aus der MAXWELL'schen Theorie herausgelöst.

Für die Elektrodynamik kommt noch ein drittes System in Betracht, welches in vielen Fällen vortheilhafter ist als das zweite und sich enger an MAXWELL anschliesst. In ihm wird das *Vektor-Potential* eines der Vektoren K und H benutzt. Wir wollen H auswählen und das Potential mit Γ bezeichnen, dann ist zu setzen:

$$(7) \qquad \mathsf{H}_x = -\left(\frac{\partial \Gamma_z}{\partial y} - \frac{\partial \Gamma_y}{\partial z} \right), \qquad \mathsf{H}_y = -\left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial z} - \frac{\partial \Gamma_z}{\partial x} \right),$$

$$\mathsf{H}_z = -\left(\frac{\partial \Gamma_y}{\partial x} - \frac{\partial \Gamma_x}{\partial y} \right).$$

Damit wird Γ noch nicht bestimmt; vor allem kommt in Betracht, dass der Werth von

$$\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_y}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}$$

willkürlich bleibt; eine passende Verfügung behalten wir uns vor.

Der Ansatz (7) erfüllt (4) und ergiebt wegen (3):

$$-\frac{\partial^2 \Gamma_z}{\partial y \, \partial t} + \frac{\partial^2 \Gamma_y}{\partial z \, \partial t} = V \left(\frac{\partial \mathsf{K}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathsf{K}_y}{\partial z} \right)$$

nebst 2 ähnlichen Gleichungen. Das ganze System zeigt, dass $V\mathsf{K}$ sich von dem Vektor $(-\partial \Gamma_x/\partial t, -\partial \Gamma_y/\partial t, -\partial \Gamma_z/\partial t)$ nur um einen Vektorantheil unterscheiden kann, der ein skalares Potential besitzt. Bezeichnen wir dieses mit Φ, so ist zu setzen:

$$(8) \qquad \mathsf{K}_\nu = -\frac{\partial \Phi}{\partial \nu} - \frac{1}{V} \frac{\partial \Gamma_\nu}{\partial t},$$

wobei ν eine beliebige Richtung bedeutet. Hiermit ist nun auch das System (3) erfüllt. Er bleiben uns noch (2) und (5). (2) ergiebt:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}+\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x}+\frac{\partial \Gamma_y}{\partial y}+\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}\right)=0.$$

Mittels (5) folgt für eine beliebige Richtung ν:

$$\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial t^2}=V^2\left(\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial z^2}\right)-V\frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial t}+V\left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x}+\frac{\partial \Gamma_y}{\partial y}+\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}\right)\right).$$

Über die Unbestimmtheit in Γ verfügend setzen wir nun:

(9) $$\frac{\partial \Phi}{\partial t}+V\left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x}+\frac{\partial \Gamma_y}{\partial x}+\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}\right)=0;$$

Dann folgt als Ersatz für (2) und (5):

(10) $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}=V^2\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}\right);$$

(11) $$\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial t^2}=V^2\left(\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial z^2}\right).$$

(9), (10), (11) in Verbindung mit (7) und (8) stellen das angekündigte MAXWELL'*sche Gleichungssystem* dar. Wie wir erkennen, ist es nicht symmetrisch.

Das scheint zunächst ein Nachtheil (der übrigens leicht beseitigt werden könnte), ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn bei der Einordnung der Theorie der Optik in die Theorie der Elektrodynamik kommen wir so in die Lage, uns genau der erfahrungsgemäss bestehenden Unsymmetrie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen anzupassen.

MAXWELL benutzte nicht die vereinfachende Beziehung (9). Ihm war nämlich Γ nicht wie uns eine blosse mathematische Hülfsgrösse, sondern eine Funktion des Zustandes von besonderer Bedeutung, und so musste er den Werth von

$$\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x}+\frac{\partial \Gamma_y}{\partial y}+\frac{\partial \Gamma_z}{\partial z},$$

obgleich „not related to any physical phenomenon", unbestimmt lassen. In einer interessanten in Artikel 12 citirten Arbeit von LEVI-

Civita (1897) ergab sich (9) als Folgerung aus hypothetischen Annahmen über Φ und Γ.

4. *Elektrische Ladung.* Nach Maxwell's Theorie lassen sich die elektrische und die magnetische Erregung im freien Aether durch eines der Vektorenpaare K und H der Optik darstellen. Da wir die selben berührte Unsymmetrie berücksichtigen müssen, ist in unserem Falle die *„elektrische Kraft"* mit K, die *„magnetische Kraft"* mit H zu bezeichnen.

Für einen Raum, in dem die Gleichungen (2) und (4) überall erfüllt sind, ergeben sich für jede geschlossene Fläche die Sätze:

$$\int^{\circ} d\sigma\, \mathsf{K}_\nu = 0, \qquad \int^{\circ} d\sigma\, \mathsf{H}_\nu = 0.$$

$d\sigma$ bedeutet ein Oberflächenelement, ν die Normale; der Index $^\circ$ soll daran erinneren, dass es sich um eine geschlossene Fläche handelt. Liegt die Fläche zwar selbst im freien Aether, umschliesst sie aber Materie, so werden (2) und (4) unbrauchbar, und es lässt sich mittels (3) und (5) nur folgern, dass die Flächenintegrale von der Zeit unabhängig sind; (2) und (4) ergeben dann zugleich, dass alle Flächen, welche dieselbe Materie umschliessen auch dieselben Werthe der Integrale haben müssen. Die Erfahrung lehrt, dass nur für die elektrische Erregung nicht aber für die magnetische, von 0 verschiedene Werthe auftreten können.

Wir setzen demgemäss:

$$\int^{\circ} d\sigma\, \mathsf{K}_\nu = 4\pi e, \qquad \int^{\circ} d\sigma\, \mathsf{H}_\nu = 0.$$

Die Grösse e, welche auf die nach aussen weisende Normale bezogen werden soll, hängt dann allein von der eingeschlossenen Materie ab, nicht von der besonderen Gestalt der umschliessenden Fläche. Sie heisst die *„Gesammtmenge der in der Materie enthaltenen Elektricität."*

Kommen 2 Körper in zeitweilige Berührung, so zeigen sie erfahrungsgemäss oftmals nachher andere Ladungen als vorher. Nach unseren eben abgeleiteten Sätzen muss dabei die Summe der Ladungen die Berührung überdauern, der eine Körper muss also gerade so viel gewonnen haben, als der andere verloren hat. Der Satz von der Erhaltung der Elektricität erscheint hiernach als Folgerung aus (5).

Aus der Elektrolyse ist zu schliessen, dass die elektrische Ladung an der molekularen Struktur der Materie Antheil hat, indem die einzelnen

Atome, oder Atomgruppen nur eine ganz bestimmte positive oder negative Ladung oder ein ganzzähliges Vielfaches von dieser annehmen können.

5. *Was bedeutet nun eine Veränderung der Ladung?* Bis vor Kurzem bot diese Frage für die Elektrodynamik besondere Schwierigkeiten. H. A. Lorentz schrieb 1895 [1]: „Ist somit die Annahme dieses Ueberganges oder Austausches der Ionenladungen — eines freilich noch sehr dunklen Vorganges — die unerlässliche Ergänzung jeder Theorie, welche eine Fortführung der Elektricität durch Ionen voraussetzt, so besteht ein anhaltender elektrischer Strom auch nie in einer Konvektion *allein*, . . . Hr. Giese ist der Meinung, dass in den Metallen eine wirkliche Konvektion gar nicht im Spiele sei. Da es aber nicht möglich scheint, das „Ueberspringen" der Ladungen in die Theorie aufzunehmen, so wolle man entschuldigen, dass ich meinerseits von einem solchen Vorgange gänzlich absehe und mir einen Strom in einem Metalldraht einfach als eine Bewegung geladener Theilchen denke." Ganz ähnlich musste ich mich in meinen theoretischen Arbeiten über die Elektrodynamik verhalten. Befriedigend erscheint nur ein Ausweg, auf den unter Anderen Helmholtz 1881 in einem Faraday zu Ehren gehaltenen Vortrag hinwies: *Wir müssen die Elektricität ganz so körperlich auffassen wie die Materie, dass heisst wir müssen auch ihr bestimmte unveränderliche Atome zuschreiben.*

Als *„imponderabel"* im Sinne der älteren Anschauungen dürfen wir die elektrischen Atome freilich nicht ansehen, denn als Folge der mit der Bewegung im Aether verbundenen elektrodynamischen Vorgänge ergiebt sich eine *kinetische Energie*, also *Masse* im Sinne der Mechanik. Bedenken wir noch den Antheil, welchen die elektrischen Theilchen an dem Aufbau der sinnlich wahrnehmbaren Materie nehmen, so erscheinen sie als diese selbst. „Es bietet sich so die lockende Aussicht, Materie und Elektricität unter einem höheren Gesichtspunkt zu vereinigen." Als ich dieses in einer 1894 veröffentlichen Skizze einer Theorie der Elektrodynamik schrieb, musste der rein hypothetische Charakter scharf hervorgehoben werden. Noch im Frühjahr 1896 vermochte ich bei der ausführlicheren Darstellung der Theorie als Grenzen für das Atomgewicht der besonderen elektrischen Atome, welche bei dem Wechsel der

---

[1]) Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895, p. 6 und 7.

molekularen Ladungen ausgetauscht werden, nur die recht weit auseinander liegenden Zahlen 10^{-7} und 1 anzugeben. Seit jener Zeit aber ergab sich schnell grössere Sicherheit. Es kam im selben Jahre die Entdeckung ZEEMAN's und ihre Erklärung durch H. A. LORENTZ, welche die Vermuthung nahelegt, dass das Atomgewicht der besonderen elektrischen Atome etwa 1/1000 ist. Mich selbst führten im Winter Untersuchungen über die Kathodenstrahlen zu der Folgerung, dass diese aus den besonderen elektrischen Atomen bestehen, und das ihr Atomgewicht etwa 1/2000 — 1/4000 beträgt.

Es ist wohl bekannt, eine wie grosse Zahl von Arbeiten später erschienen ist, welche diese Resultate befestigen und nach vielen Seiten hin ergänzen. Die Zahlwerthe für die beiden Phänomene wurden genauer bestimmt und kamen dabei einander näher.

6. *Elektronentheorie der Elektrodynamik.* Fassen wir allen zusammen, so kann nun mit grosser Zuversicht Folgendes behauptet werden:

Die Ladung eines jeden materiellen Theilchens ist diesem ein für alle Mal eigenthümlich, ändert sich also niemals.

Um den eigentlichen Sinn der Hypothese recht scharf zu erfassen, muss man sich erinnern, dass wir in der „Menge der Elektricität" ein Maass für die elektrodynamische Verkettung mit dem Aether erkannten. Es tritt dann sogleich hervor, dass weiter nichts ausgesagt wird, als dass die elektrodynamische Verkettung mit dem Aether, so weit sie sich in der „Menge der Elektricität" messen lässt, jedem materiellen Theilchen ein für alle Mal eigenthümlich ist.

Ein elektrischer Leitungsstrom ist hiernach stets zugleich als Strom materieller Theile aufzufassen. Für die elektrolytische Leitung wurde dieses seit langem anerkannt. Neu ist nur, dass wir auch für die metallische Leitung etwas ähnliches annehmen müssen. Sollte es allein besondere negative elektrische Atome geben und nicht auch positive Atome ähnlicher Art, so würde die Bewegung nur in der negativen Richtung der elektrischen Stromes erfolgen.

Wie H. A. LORENTZ zuerst gezeigt hat, ist es möglich *die elektrodynamischen Vorgänge allein als Folge von Bewegungen elektrischer Theilchen anzusehen.* Es mag wohl sein, dass die wirklichen Erscheinungen damit nicht erschöpft werden, wir haben aber jedenfalls bei der Ausarbeitung der Theorie vorläufig das Recht, diese vereinfachende Voraussetzung zu machen.

Damit kommen wir nun zu den Grundvorstellungen der alten Theorien zurück. Das ganze Unterschied ist, dass wir die elektrischen Flüssigkeiten nicht mehr imponderabel sondern materiell auffassen. Die kleinste molekulare Ladung hat von STONEY (1874) den Namen „*Elektron*" erhalten. Da wir sie in den Mittelpunkt unserer Theorie stellen, können wir diese auch die „*Elektronen-Theorie*" der Elektrodynamik nennen.

7. *Feldgleichungen.* Für den freien Aether nahmen wir an (Artikel 3):

$$\frac{\partial K_x}{\partial t} = -V\left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z}\right); \qquad \frac{\partial H_x}{\partial t} = V\left(\frac{\partial K_z}{\partial y} - \frac{\partial K_y}{\partial z}\right);$$

$$\frac{\partial K_y}{\partial t} = -V\left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x}\right); \qquad \frac{\partial H_y}{\partial t} = V\left(\frac{\partial K_x}{\partial z} - \frac{\partial K_z}{\partial x}\right);$$

$$\frac{\partial K_z}{\partial t} = -V\left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y}\right); \qquad \frac{\partial H_z}{\partial t} = V\left(\frac{\partial K_y}{\partial x} - \frac{\partial K_x}{\partial y}\right);$$

$$\frac{\partial K_x}{\partial x} + \frac{\partial K_y}{\partial y} + \frac{\partial K_z}{\partial z} = 0; \qquad \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0.$$

Für materielle Systeme ändern sich diese Gleichungen, weil wir auf die Elektronen Rücksicht nehmen müssen. Doch ist es nicht nöthig, noch weitere Hypothesen zu machen, denn unsere Annahme, dass der Aether mit gleichen Eigenschaften auch die Materie durchdringt, führt das hingeschriebene System über in

(12)
$$\begin{aligned}
\frac{\partial K_x}{\partial t} &= -V\left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z}\right) - 4\pi\gamma_x, \\
\frac{\partial K_y}{\partial t} &= -V\left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x}\right) - 4\pi\gamma_y, \\
\frac{\partial K_z}{\partial t} &= -V\left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y}\right) - 4\pi\gamma_z,
\end{aligned}$$

(13)
$$\begin{aligned}
\frac{\partial H_x}{\partial t} &= V\left(\frac{\partial K_z}{\partial y} - \frac{\partial K_y}{\partial z}\right), \\
\frac{\partial H_y}{\partial t} &= V\left(\frac{\partial K_x}{\partial z} - \frac{\partial K_z}{\partial x}\right), \\
\frac{\partial H_z}{\partial t} &= V\left(\frac{\partial K_y}{\partial x} - \frac{\partial K_x}{\partial y}\right),
\end{aligned}$$

$$(14)\qquad \frac{\partial \mathsf{K}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathsf{K}_y}{\partial y}+\frac{\partial \mathsf{K}_z}{\partial z}=4\pi\chi,$$

$$(15)\qquad \frac{\partial \mathsf{H}_x}{\partial x}+\frac{\partial \mathsf{H}_y}{\partial y}+\frac{\partial \mathsf{H}_z}{\partial z}=0,$$

wobei γ den elektrischen Strom, χ die elektrische Dichte bezeichnet, und als Folge der vorstehenden Gleichungen

$$(16)\qquad -\frac{\partial \chi}{\partial t}=\frac{\partial \gamma_x}{\partial x}+\frac{\partial \gamma_y}{\partial y}+\frac{\partial \gamma_z}{\partial z}$$

ist. *Dieses System fasst alle unsere Erfahrungssätze über die elektrische und magnetische Felderregung zusammen.* K, H, γ, χ stellen innerhalb der Materie Mittelwerthe dar, wie es der Annahme der molekularen Konstitution entspricht.

γ summirt eine Reihe verschiedener physikalischen Vorgänge: die „*Konvektion*", den „*Leitungsstrom*", die *dielektrische Polarisation*" und die „*Magnetisirung*".

Das Gleichungssystem (12) bis (16) lehnt sich an Hertz (und Heaviside) an. In der Maxwell'schen Darstellungsweise mit der Vereinfachung von Levi-Civita erhalten wir für die Bezeichnungen des Artikels (3):

$$(17)\qquad \mathsf{H}_x=-\left(\frac{\partial \Gamma_z}{\partial y}-\frac{\partial \Gamma_y}{\partial z}\right),\qquad \mathsf{H}_y=-\left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial z}-\frac{\partial \Gamma_z}{\partial x}\right),$$

$$\mathsf{H}_z=-\left(\frac{\partial \Gamma_y}{\partial x}-\frac{\partial \Gamma_x}{\partial y}\right),$$

$$(18)\qquad \mathsf{K}_\nu=-\frac{\partial \Phi}{\partial \nu}-\frac{1}{V}\,\frac{\partial \Gamma_\nu}{\partial t},$$

$$(19)\qquad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}=V^2\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}\right)+4\pi V^2\chi,$$

$$(20)\qquad \frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial t^2}=V^2\left(\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial z^2}\right)+4\pi V\gamma_\nu,$$

$$(21)\qquad -\frac{\partial \chi}{\partial t}=\frac{\partial \gamma_x}{\partial x}+\frac{\partial \gamma_y}{\partial y}+\frac{\partial \gamma_z}{\partial z}.$$

Die letzte Gleichung formulirt den Satz von der Erhaltung der Elektricität; die Beziehung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + V\left(\frac{\partial \Gamma_x}{\partial x} + \frac{\partial \Gamma_y}{\partial y} + \frac{\partial \Gamma_z}{\partial z}\right) = 0 \tag{22}$$

erscheint hier als Folge von (19), (20), (21).

Das System (17) bis (21) ist mit dem System (12) bis (15) ganz gleichwerthig, kann also wie dieses als Fundamentalsystem für die Felderregungen genommen werden.

8. *Einwirkung des Aethers auf die Materie.* Bisher haben wir allein die Erregung des Aethers beachtet, sodass die Grundlagen für die Theorie der Elektrodynamik noch nicht vollständig sind. Es fehlt die Feststellung der Einwirkung des Aethers auf die Materie. H. A. Lorentz hat als der erste (1892) gezeigt, dass dafür die beiden folgenden Hypothesen genügen:

Ein elektrisches Theilchen der Ladung e erfährt unabhängig von seiner Bewegung wegen der elektrischen Erregung des Aethers eine mechanische Kraft K *von der Intensität* $e\mathsf{K}$.

Ein elektrisches Theilchen der Ladung e, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, erfährt wegen der magnetischen Erregung des Aethers eine mechanische Kraft $\perp v$ *und* $\perp \mathsf{H}$ *von der Intensität* $e\,v\,\mathsf{H}\sin(v, \mathsf{H})/V$.

9. *Schlussbemerkungen.* Der Kreis der grundlegenden Hypothesen für eine Theorie der Elektrodynamik ist nun vollständig. Es sind ihrer angesichts der Fülle der umfassten Erscheinungen nur sehr wenige, und alle schliessen sich enge an die Erfahrung, oder wählen aus dem Möglichen das Einfachste heraus: die Gesetze der Lichtbewegung im freien Aether, Maxwell's Annahme, dass dabei magnetische und elektrische Erregungen im Spiel kommen, die Voraussetzung einer überall vorhandenen, überall ruhenden, überall gleichbeschaffenen Trägers dieser Erregungen, den wir „Aether" nennen, die Vorstellung, dass die Wechselwirkungen zwischen Aether und Materie sich allein an elektrische Theilchen und ihre Bewegungen knüpfen, endlich die beiden Gesetze des vorigen Artikels.

Der elektrodynamischen Energie wurde bisher noch nicht gedacht. Es geschah dieses absichtlich, um zu zeigen, dass sie bei der Feststellung der Grundvorstellungen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Wenn man nun aber das Prinzip der Energie anwendet, so ergiebt sich, dass dem elektrodynamisch erregten Aether Energie zugeschrieben werden muss, und dass man den Anforderungen des Prinzipes am einfachsten,

mittels der MAXWELL'schen Energieformel und der POYNTING'schen Vorstellung der Energieströmung genügt.

II. ELEMENTARGESETZE.

10. *Formulirung des Problems.* Charakteristisch für die entwickelte Theorie ist es, dass sie eine Fortpflanzung der elektrodynamischen Erregungen mit der Lichtgeschwindigkeit im freien Aether annimmt. Es entsteht daher die Vermuthung, dass es möglich sein müsse, die jeweilige Erregung an irgend einer Stelle als Folge von Vorgängen darzustellen, die in jeder Raumstelle zu so weit zurückliegenden Zeiten stattfanden, als jener Ausbreitungsgeschwindigkeit entspricht. Da wir ferner annehmen, dass alle Aethererregungen ihren Ursprung in den elektrischen Theilchen haben, so werden wir weiter vermuthen, dass es auch möglich sein müsse im Sinne der alten Theorien, die entscheidenden Vorgänge allein auf diese elektrischen Theilchen zu beziehen.

Aehnliche Probleme sind in der Elasticitätstheorie sowie in der Optik schon vielfach behandelt worden, und wir kommen leicht zu unserem Ziel, wenn wir von den so entwickelten Methoden Gebrauch machen. Ich will im Folgenden den Weg gehen, auf welchen von BELTRAMI das HUYGENS'sche Prinzip analytisch formulirt wurde.

11. *Elementargesetz für Raumelemente.* Es wäre nicht zweckmässig direkt an die Gleichungen für K und H an zu knüpfen, weil die Trennung beider Vektoren zu unbequemen Nebenbedingungen führt. Man pflegt in solchen Fällen nach dem Vorgang von CLEBSCH (1863) passende Hülfsgrössen ein zu führen. In unserem Falle ist das in Γ und Φ schon geschehen, wir werden also ohne weiteres das System:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = V^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) + 4\pi V^2 \chi, \tag{19}$$

$$\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial t^2} = V^2 \left(\frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Gamma_\nu}{\partial z^2} \right) + 4\pi V^2 \frac{\gamma_\nu}{V} \tag{20}$$

zur Bestimmung von Φ und Γ verwerthen können.

BELTRAMI [1]) benutzt folgenden mathematischen Hülfssatz: Ist U eine

[1]) R. Accad. d. Lincei, Rend. IV (2), p. 51, 1895, eine deutsche Darstellung giebt W. VOIGT, Compendium d. theoret. Physik, II. Bd, p. 776, Leipzig 1896.

Funktion der Koordinaten x, y, z und r, so gilt für einen beliebigen Raumpunkt (0):

$$4\pi\, U_0 = \int d\sigma \left(\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{U}{r}\right) \cos(n,r) - \frac{1}{r}\frac{\partial U}{\partial n} \right) +$$

$$+ \int \frac{d\omega}{r} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) \right),$$

wenn unter r die Entfernung von (0) verstanden wird, das erste Integral sich auf eine beliebige den Punkt (0) umgebende Fläche, das zweite sich auf den eingeschlossenen Raum bezieht. n bedeutet die nach innen weisende Normale. Bei der Differentiation nach r hat man x, y, z, bei den Differentiationen nach n, x, y, z dagegen r als konstant anzusehen. In unserem Falle denken wir uns die Fläche ins Unendliche gerückt und nehmen an, dass dann das zugehörige Integral gleich 0 gesetzt werden darf. Dann bleibt:

$$4\pi\, U_0 = \int \frac{d\omega}{r} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) \right)$$

Hierin setzen wir $r = (t_0 - t)\, V$, wobei t_0 als Konstante, t als Variable aufgefasst wird, sodass U in eine Funktion von x, y, z und t übergeht, und erhalten:

$$4\pi\, (U_0)_{t=t_0} = \int \frac{d\omega}{r} \left(\frac{1}{V^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) \right)_{t = t_0 - \frac{r}{V}}.$$

Wenden wir diesen Satz auf Φ und Γ_ν an, so ergiebt sich mittels der Differentialgleichungen (19) und (20) sofort:

(23) $$\Phi_{t=t_0} = \int \frac{d\omega}{r}\, \chi_{t = t_0 - \frac{r}{V}}$$

(24) $$(\Gamma_\nu)_{t=t_0} = \int \frac{d\omega}{r} \left(\frac{\gamma_\nu}{V} \right)_{t = t_0 - \frac{r}{V}},$$

womit Folgendes ausgesagt ist: *Man erhält den Werth von* Φ *und* Γ_ν *für irgend eine Stelle* (0) *und irgend eine Zeit* t_0 *durch Summation der Antheile*

$$\frac{d\omega}{r}\chi \quad \text{und} \quad \frac{d\omega}{r}\frac{\gamma_\nu}{V}$$

für alle Volumelemente dω. Dabei bedeutet r den Abstand des Volumelementes von (0) *und sind für* χ *bezüglich* γ_ν *diejenigen Werthe zu wählen, welche zu einer so weit zurückliegenden Zeit bestanden, dass eine damals mit der Lichtgeschwindigkeit ausgehende Erregung gerade zur Zeit* t_0 *in* (0) *eingetroffen wäre. Die Potentialantheile der einzelnen Volumelemente scheinen sich hiernach mit Lichtgeschwindigkeit auszubreiten.*

In den Gesetzen (23) und (24) nebst den Formeln (17), (18) zur Bestimmung von K und H und dem Satze von der Erhaltung der Elektricität (21) ist uns eine neue *Darstellung der Feldgleichungen gegeben, welche nach dem Vorbild der alten Theorien die Nahwirkungen durch Fernkräfte ersetzt.*

12. *Historische Bemerkungen.* Die Formel (19) mit dem sich anschliessenden Satze (23), der hier unter Benutzung eines Beltrami'schen Hülfssatzes abgeleitet wurde, suchte schon Riemann[1]) 1858 für die Elektrodynamik zu verwerthen. Da er aber nur auf die elektrische Kraft — nicht auch auf die magnetische — Rücksicht nahm, musste sein Vorgehen unfruchtbar bleiben. (23) und (24) oder entsprechende Sätze wurden dann später von Poincaré[2]) (1891) und in ausgedehntestem Maasse von H. A. Lorentz[3]) (1892 und 1895) verwerthet. Levi Civita[4]) zeigte 1897, dass man zu den Hertz-Heaviside'schen Formeln gelangt, wenn für die Helmholtz'sche Theorie ähnliche Formeln wie (23) und (24) angenommen werden.

13. *Elementargesetz für Elektronen.* Es bleibt uns nun noch ein letzter Schritt: *Wir müssen nach dem Vorgang von* W. Weber *die elektrodynamische Wirkung der Materie in die Antheile der einzelnen Elektronen auflösen.* Damit kommen wir denn zu dem eigentlichen Tema der vorliegenden Arbeit.

Zunächst könnte vermuthet werden, dass im Anschluss an (23) und

[1]) Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem., Bd. 131, 1858.

[2]) Compt. rend., t. CXIII, p. 515, 1891.

[3]) La théorie électromagnétique de Maxwell etc., Leiden, 1892, auch Arch. Néerl., *t.* 25, p. 363, 1892. Versuch einer Theorie u. s. w., Leiden, 1895.

[4]) Nuovo Cimento, (4), vol. VI, Agosto 1897

(24) für ein einzelnes Elektron der Ladung ι und der Geschwindigkeit v einfach

$$\Phi_{t=t_0} = \frac{\iota}{r_{t=t_0-\frac{r}{V}}}, \quad (\Gamma_\nu)_{t=t_0} = \iota\left(\frac{1}{r}\frac{v_\nu}{V}\right)_{t=t_0-\frac{r}{V}},$$

zu setzen sei, und in der That wurde das seinerzeit von Riemann für Φ vorausgesetzt. Dieser Weg führt aber zu Widersprüchen mit den fundamentalen Annahmen unserer Theorie, wie sich zum Beispiel bei der Behandlung irgend einer der Probleme in Theil III sogleich zeigen würde, ist also ungangbar. Es liegt dies daran, dass es nicht erlaubt ist, schon vor der Anwendung der Formeln (23) und (24) zu der Grenze eines punktförmigen Körpers überzugehen; jene Formeln gelten ja für *räumlich* vertheilte Elektricität, verlangen also, dass der Grenzübergang erst nach ihrer Anwendung gemacht werde. Es kommt auf dasselbe hinaus, wenn wir sagen, dass die Formeln (23) und (24) nur auf unendlich kleine, nicht aber auf punktförmige Körper angewandt werden dürfen.

Dabei soll noch angenommen werden, dass der Körper den wir Elektron nennen wollen, allseitig symmetrisch gebaut sei und keine Drehungen ausführe. Andernfalls müssten Mittelwerthe gebildet werden.

(1) sei diejenige Lage des Körper-Mittelpunktes zu der früheren Zeit t_1, von der aus eine mit der Lichtgeschwindigkeit V ausgehende Erregung gerade zur Zeit t_0 im Punkte (0) ankäme. Wird dann mit r_1 der Abstand (0)—(1) bezeichnet, so gilt:

$$t_1 = t_0 - \frac{r_1}{V}.$$

Wegen der vorausgesetzten unendlich kleinen Ausdehnung des Elektrons kommen bei der Anwendung von (23):

$$\Phi_{t=t_0} = \int \frac{d\omega}{r} \chi_{t=t_0-\frac{r}{V}}$$

nur Zeiten t und Entfernungen r in Betracht, die unendlich nahe an t_1 und r_1 liegen. Die scheidenden Kugelflächen dürfen im Bereiche des Elektrons als Ebenen gelten. $r - r_1$ ist ihr Abstand von (1). Bei der Integration ordnet sich jeder Ebene ein gewisser Schnitt durch das Elektron zu; wir fragen, wie dessen Abstand R vom Mittelpunkt mit $r - r_1$

zusammenhängt. Ist v die Geschwindigkeit des Elektrons, so liegt sein Mittelpunkt zur Zeit t in der Entfernung $(t-t_1)\, v\cos(v, r)$ von (1). Hieraus folgt sogleich

$$R = r - r_1 - (t - t_1)\, v\cos(v, r),$$

und daher wegen $r = (t_0 - t)\, V$, $r_1 = (t_0 - t_1)\, V$:

$$R = (r - r_1)\left(1 + \frac{v}{V}\cos(v, r)\right).$$

Bei der Integration zur Bildung von Φ sind für jeden Schnitt $r =$ const. diejenigen Werthe χ zu wählen, welche zu R gehören, *die Integration darf also so ausgeführt werden, als wenn das Elektron mit seinem Mittelpunkt in* (1) *still stände, vorausgesetzt, dass wir uns seine Dimensionen ohne Aenderung der χ-Werthe parallel r_1 im Verhältniss von*

$$|R| : |r - r_1| = \left|1 + \frac{v}{V}\cos(v, r)\right| : 1$$

verändert denken. Die Striche | | sollen dabei andeuten, dass die absoluten Werthe zu nehmen sind. Die Variation des Nenners r kommt bei unendlich kleinen Dimensionen nicht in Betracht, so erhalten wir denn

$$\Phi_{t=t_0} = \left(\frac{1}{r\left|1 + \frac{v}{V}\cos(v, r)\right|}\int d\omega\,\chi\right)_{t = t_0 - \frac{r}{V}} =$$

$$= \iota\left(\frac{1}{r\left|1 + \frac{v}{V}\cos(v, r)\right|}\right)_{t = t_0 - \frac{r}{V}}$$

Für Γ_ν gestaltet sich alles ähnlich, wobei für $\int d\omega\,\chi_\nu$ zu setzen ist $\iota\, v_\nu$, wir erhalten also als *Elementargesetz für ein einzelnes Elektron* das Gleichungspaar:

$$(25)\qquad \Phi_{t=t_0} = \iota\left(\frac{1}{r\left|1 + \frac{v}{V}\cos(v, r)\right|}\right)_{t = t_0 - \frac{r}{V}}$$

$$(26) \qquad (\Gamma_\nu)_{t=t_0} = \iota \left(\frac{\frac{v_\nu}{V}}{r \left| 1 + \frac{v}{V} \cos(v, r) \right|} \right)_{t = t_0 - \frac{r}{V}}$$

Bei der Bildung von $\cos(v, r)$ ist für r die von (0) zum Elektron hinführende Richtung zu nehmen. $v \cos(v, r)$ bedeutet also die von (0) fortweisende Komponente von v.

Ganz wie zu erwarten, wird durch die Bedingung $t = t_0 - \frac{r}{V}$ für die Bestimmung von Φ bezüglich Γ_ν diejenige frühere Lage des Elektrons ausgewählt, von welcher aus eine mit der Lichtgeschwindigkeit V sich ausbreitende Erregung zur Zeit t_0 in den betrachteten Punkt eintrifft. Eventuell giebt es mehrere solche Lagen, dann ist Φ bezüglich Γ_ν als Summe der einzelnen Antheile zu setzen.

So lange v kleiner als die Lichtgeschwindigkeit V ist, kann $1 + v \cos(v, r)/V$ nur positiv sein. Für $v > V$ sind auch negative Werthe möglich; in einem solchen Falle kommt die Bedingung zur Geltung, dass der absolute Werth gelten soll: es ist dann $-(1 + v \cos(v, r)/V)$ einzusetzen.

Sind im Felde beliebig viele Elektronen vorhanden, so addiren sich ihre durch (25) *und* (26) *bestimmten Antheile zu* Φ *und* Γ_ν; *wir erhalten dann unter Hinzunahme von*

$$\mathsf{K}_\nu = -\frac{\partial \Phi}{\partial \nu} - \frac{1}{V} \frac{\partial \Gamma_\nu}{\partial t} \quad \textit{und} \quad \mathsf{H}_\nu = -\left(\frac{\partial \Gamma_\mu}{\partial \lambda} - \frac{\partial \Gamma_\lambda}{\partial \mu} \right),$$

wobei λ, μ, ν *eine beliebige cyklische Folge der* $x, y, z, x \ldots$ *bedeutet, eine Darstellung der Felderregung, welche im Sinne der* W. WEBER'*schen Anschauungen auf die einzelnen elektrischen Theilchen zurückgeht.*

Charakteristisch ist, dass wir die Elektronen als punktförmig ansehen. In Fällen, wo dieses nicht erlaubt sein sollte, müssten wir die Elektronen in Volumelemente auflösen, und ι durch $\chi\, d\omega$ ersetzen.

III. Einige Anwendungen des Elementargesetzes der Elektronen.

14. *Lineare stationäre oder halbstationäre Ströme.* Um die Brauchbarkeit des Elementargesetzes (25), (26) der Elektronen zu zeigen, sol-

len nun noch einige Anwendungen gegeben werden. Zunächst wenden wir uns zu dem klassischen Problem der älteren Theorien, welches durch die linearen Ströme geboten wird.

Die Ströme seien stationär, ihre Leiter in *Ruhe*. Um Φ und Γ für den Punkt (0) zu bilden ist es unsere Aufgabe, die Antheile, welche durch das Elementargesetz angegeben werden, über alle Elektronen zu summiren. Wir denken uns um (0) zwei Kugelflächen r und $r-dr$ konstruirt, welche das Linienelement $-d\lambda$ aus einem der Stromleiter herausschneiden, und für die Anwendung des Elementargesetzes das Zeitelement zwischen

$$t = t_0 - \frac{r}{V} \text{ und } t + dt = t_0 - \frac{r - dr}{V}$$

von der Länge

$$dt = \frac{dr}{V}$$

abgrenzen. Welche Elektronen kommen für dt in Betracht? Da wir nicht durchweg gleiche Geschwindigkeit voraussetzen dürfen, betrachten wir zunachst diejenige Gruppe deren Geschwindigkeit parallel zu $d\lambda$ zwischen v und $v + dv$ liegt. $d\chi$ sei die Liniendichte ihrer Elektricität, also $d\chi\, d\lambda$ die Elektricitätsmenge, welche sie für $d\lambda$ ergeben. Ein Elektron, welches sich zur Zeit t auf der Kugelfläche r, also im Endpunkt von $d\chi$ befand, ist zur Zeit $t + dt$ um

$$v\, dt = \frac{v}{V} dr = \frac{v}{V} \cos(v, r)\, d\lambda$$

herausgerückt. Bei der Summation gehören also zu dt bezüglich dr und $d\lambda$ nicht nur die Elektronen auf einer Strecke $d\lambda$ sondern alle auf einer Strecke

$$d\lambda + v dt = d\lambda\left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right).$$

und $d\lambda$ ergiebt demgemäss zu Φ den Beitrag:

$$d\Phi = \int d\chi \frac{d\lambda\left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right)}{r\left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right)} = \frac{d\lambda \int d\chi}{r} = \frac{de}{r},$$

wenn de die jeweilig auf $d\lambda$ befindliche Elektricitätsmenge bedeutet. *Für Φ gilt hiernach auch in stationären linearen Stromsystemen die Formel der Elektrostatik:*

$$\Phi = \int \frac{de}{r}.$$

Um Γ zu bilden, müssen wir bedenken, dass die Elektronen mit einer zwischen v und $v + dv$ liegenden Geschwindigkeit, zur Stromstärke i den Beitrag $di = v\,d\chi$ liefern, also zu Γ_ν den Beitrag

$$\frac{d\chi\, d\lambda \left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right)}{r \quad \left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right)} \frac{v \cos(v, \nu)}{V} = \frac{di\, d\lambda \cos(\lambda, r)}{V r}$$

Hieraus folgt für $d\lambda$ der Antheil

$$d\Gamma_\nu = \frac{i}{V} \cdot \frac{d\lambda \cos(\lambda, r)}{r},$$

und für das Stromsystem im Ganzen die bekannte Formel:

$$\Gamma_\nu = \int \frac{i}{V} \cdot \frac{d\lambda \cos(\lambda, r)}{r},$$

welche die Vertheilung der magnetischen Kraft angiebt und in Verbindung mit dem zweiten Satz von Artikel 8 über die mechanische Einwirkung des magnetisch erregten Aethers auch die ponderomotorischen Kräfte zwischen Stromsystemen der Erfahrung entsprechend darstellt.

Verändern sich die Ströme sehr langsam, sind sie „*halbstationär*", so werden unsere Formeln für Φ und Γ doch noch näherungsweise gültig bleiben. Wir erhalten dann mittels

$$\mathsf{K}_\nu = -\frac{\partial \Phi}{\partial \nu} - \frac{1}{V} \frac{\partial \Gamma_\nu}{\partial t}$$

in dem zweiten Gliede rechts die „*inducirte elektromotorische Kraft*". Integriren wir über einen geschlossenen Ring, so ergiebt sich sofort die NEUMANN'schen Formel, zum Zeichen, dass unsere Rechnung auch hier

zu richtigen Resultaten führt. Bei der Induktion in bewegten Körpern kommt gemäss dem zweiten Satz in Artikel 8 ein Antheil wegen der Bewegung im magnetischen Felde hinzu, welcher ebenfalls der Erfahrung genau entspricht.

15. *Elementargesetz für Volumelemente.* Für körperliche Stromsysteme muss das Elementargesetz der Elektronen zu seinem Ausgangspunkt, dem in Artikel 11 angegebenen Elementargesetz für Volumelemente zurückführen. Das dem wirklich so ist, kann man leicht nachweisen, wenn man ähnlich wie im vorigen Artikel die Elektronen bei der Summation ihrer Antheile zu Φ und Γ_ν für den Raumpunkt (0) und die Zeit t_0 nach den in Rechnung kommenden Entfernungen r und Zeiten t ordnet.

Wieder mögen

$$t = t_0 - \frac{r}{V}, \qquad t + dt = t_0 - \frac{r - dr}{V},$$

$$dt = \frac{dr}{V}$$

zusammengehören. v_r sei die von (0) fortgerichtete Geschwindigkeitskomponente. Wir richten die Untersuchung zunächst auf die Elektronen, für welche v_r zwischen v_r und $v_r + dv_r$ liegt; die Raumdichte ihrer Elektricität sei $d\chi$. Die zur Zeit t im Abstand r befindliche Schicht hat zur Zeit $t + dt$ einen um

$$v_r dt = \frac{v_r}{V} dr = \frac{v}{V} \cos(v, r)\, dr$$

grösseren Abstand erreicht. Für dr, dt kommt hiernach eine Elektronenschicht von der Dicke

$$dr + \frac{v}{V} \cos(v, r)\, dr = \left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right) dr$$

im Rechnung. Ihr Antheil an Φ ist

$$d\Phi = \int d\sigma\, dr \frac{d\chi \left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right)}{r\left(1 + \frac{v}{V} \cos(v, r)\right)} = \int d\sigma\, dr \frac{d\chi}{r}$$

wenn $d\sigma$ ein Oberflächenelement bezeichnet. Integriren wir über χ und r, so folgt:

$$\Phi_{t=t_0} = \int \frac{d\omega}{r} \chi_{t=t_0-\frac{r}{V}},$$

das heisst, die frühere Formel. Für Γ_ν ergiebt sich ähnlich:

$$d\Gamma_\nu = \int d\sigma\, dr \frac{d\chi\, v_\nu \left(1+\frac{v}{V}\cos(v,r)\right)}{r\, V\left(1+\frac{v}{V}\cos(v,r)\right)} = \int d\sigma\, dr \frac{d\chi\, v_\nu}{r\, V}.$$

Nun ist $d\chi\, v_\nu$ der Antheil der herausgegriffenen Elektronengruppe an $d\gamma_\nu$; benutzen wir dies, integriren über γ und r, so folgt der noch fehlende Satz:

$$(\Gamma_\nu)_{t=t_0} = \int \frac{d\omega}{r} \left(\frac{\gamma_\nu}{V}\right)_{t=t_0-\frac{r}{V}}.$$

16. *Ein einzelnes Elektron in gleichförmiger geradliniger Bewegung.* v sei die Geschwindigkeit. Wir beziehen uns auf ein Koordinatensystem, dessen z-Axe $//\ v$ ist, und dessen Anfangspunkt im Orte des Elektrons zu derjenigen Zeit t_0 liegt, für welche wir die Vertheilung von Φ und Γ suchen. So wird sich unmittelbar die Vertheilung der elektrodynamischen Erregungen relativ zum Elektron ergeben.

Eine ganz einfache Rechnung lehrt, dass für den Raumpunkt (0) diejenige Lage (1) des Elektrons in Betracht zu ziehen ist, für welche r den Werth

$$\left(\frac{v}{V}z + \sqrt{(x^2+y^2)\left(1-\frac{v^2}{V^2}\right)+z^2}\right)\left(1-\frac{v^2}{V^2}\right)^{-1}$$

und $r\left(1+\frac{v}{V}\cos(v,r)\right)$ den Werth

$$\sqrt{(x^2+y^2)\left(1-\frac{v^2}{V^2}\right)+z^2}$$

hat; wir erhalten also:

$$\Phi = \frac{\iota}{\sqrt{(x^2+y^2)\left(1-\frac{v^2}{V^2}\right)+z^2}};$$

$$\Gamma_\nu = \frac{v_\nu}{V}\frac{\iota}{\sqrt{(x^2+y^2)\left(1-\frac{v^2}{V^2}\right)+z^2}};$$

Hieraus in Verbindung mit

$$\mathsf{K}_\nu = -\frac{\partial\Phi}{\partial\nu} - \frac{1}{V}\frac{\partial\Gamma_\nu}{\partial t}, \quad \mathsf{H}_\nu = -\left(\frac{\partial\Gamma_\mu}{\partial\lambda} - \frac{\partial\Gamma_\lambda}{\partial\mu}\right)$$

$$\lambda, \mu, \nu = \ldots\ldots x, y, z, x, y, \ldots\ldots$$

folgt in der That die bekannte Vertheilung der Felderregungen, wenn man noch beachtet, dass wegen des von uns angenommenen sich bewegenden Koordinatensystems

$$\frac{\partial\Gamma_\nu}{\partial t} \text{ durch } - V\frac{\partial\Gamma_\nu}{\partial z}$$

zu ersetzen ist

17. *Schwingendes Elektron.* Zum Schlusse mag der für die Optik interessante Fall betrachtet werden, dass ein Elektron Sinusschwingungen vollführt. Solche Schwingungen der allgemeinsten Art, lassen sich für die Theorie in lineare Schwingungen auflösen, wir können uns daher auf die Untersuchung *linearer Schwingungen* beschränken.

Der Anfangspunkt des Koordinatensystems möge in den Schwingungsmittelpunkt gelegt werden, die z-Axe der Schwingungslinie parallel. Dann dürfen wir schreiben:

$$\zeta = Z \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

wobei ζ die jeweilige z-Koordinate des Elektrons, Z der grösste Ausschlag, T die Periode ist. Das ausgesandte Licht hat die Wellenlänge

$$\lambda = VT.$$

ρ sei der Abstand des Punktes (0) vom Anfangspunkt der Koordi-

naten, also vom Schwingungsmittelpunkt. *Wir beschränken uns auf den Fall, dass Z als unendlich klein gegenüber* λ *und* ρ *gelten darf.* Dann ist in den Formeln (25), (26) rechts:

$$\frac{1}{r\left(1+\frac{v}{V}\cos(v,r)\right)} \quad \text{durch} \quad \frac{1}{\rho}\left(1+\frac{\zeta z}{\rho^2}+\frac{vz}{V\rho}\right)$$

und

$$t = t_0 - \frac{r}{V} \quad \text{durch} \quad t = t_0 - \frac{\rho}{V} = t_0 - T\frac{\rho}{\lambda}$$

zu ersetzen, und wir erhalten, wenn in den Schlussformeln t an Stelle von t_0 geschrieben wird:

$$\Phi = \frac{\iota}{\rho} + \frac{\iota Z z}{\rho\ \rho}\left(\frac{1}{\rho}\sin 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{\rho}{\lambda}\right)+\frac{2\pi}{\lambda}\cos\left(\frac{t}{T}-\frac{\rho}{\lambda}\right)\right)$$

$$\Gamma_x = 0,\ \ \Gamma_y = 0,\ \ \Gamma_z = -\frac{\iota Z}{\rho}\frac{2\pi}{\lambda}\cos 2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{\rho}{\lambda}\right).$$

Die Formeln liefern einen wohlbekannten Fall der Ausstrahlung von einem *„leuchtenden Punkt"*.

Ueber die ausgestrahlte Energie giebt am einfachsten der POYNTING-sche Satz Aufschluss. Wenden wir ihn auf sehr grosse Kugelflächen an, so folgt:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{e^2Z^2}{3}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 V,$$

wobei $-dE$ den Energieverlust des schwingenden Systemes während dt bezeichnet.

Hieran knüpft sich eine interessante Folgerung über die *Dämpfung der Schwingungen eines Elektrons* die unter der Wirkung einer mit der Entfernung proportionalen Zentralkraft erfolgen. Damit die eben abgeleiteten Sätze gültig bleiben, müssen wir annehmen, dass die Dämpfung nur gering ist. Bedeutet m die effektive Masse, $k\zeta$ die zurückziehende Kraft, so ist abgesehen von dem geringfügigen Einfluss der Dämpfung

$$m\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -k\zeta$$

zu setzen, woraus folgt:

$$\frac{k}{m} = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2,$$

und für die Energie der Schwingungen:

$$E = \frac{1}{2} k Z^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 Z^2 m.$$

In Verbindung mit unserer Formel für $-dE\,/\,dt$, ergiebt sich so für die „*Relaxationszeit*", das heisst die Zeit, in welcher die Amplitude auf den 1/2,818... Werth ihrer Grösse herabsinkt, der Werth

$$\tau = 2\frac{E}{\frac{dE}{dt}} = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{m}{\iota} \cdot \frac{\lambda^2 V}{\iota},$$

und für den Weg, den das Licht während der Relaxationszeit zurücklegt, der Werth

$$w = \tau V = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \frac{m}{\iota} \cdot \frac{\lambda^2 V^2}{\iota}.$$

Wir wollen diese Formel auf den Fall der Aussendung des Lichtes einer Spektrallinie anwenden. λ setzen wir rund $= 1\,/\,20000$; für ι/m mag der Werth 4.10^{17} angenommen werden, welcher dem Zeeman-Phänomen und den Kathodenstrahlen ungefähr entspricht. ι ist nur ungenau bekannt; jenachdem man für die Anzahl der Moleküle in einem Kubikcentimeter Gas bei 0° C. und unter dem Normaldruck

$$N = 10^{19}, \quad \text{oder} \quad N = 10^{20}$$

setzt — womit die möglich scheinenden Grenzen wohl etwa gekennzeichnet sind, — ergiebt sich

$$\iota = 13.10^{-10}, \quad \text{oder} \quad \iota = 1{,}3.10^{-10},$$

und wir erhalten:

$$w = 3 \text{ Meter}, \quad \text{oder} \quad w = 30 \text{ Meter}.$$

Hiermit können Beobachtungen über Interferenzen bei grossen

Gangunterschieden verglichen werden. Als höchste Wegdifferenz, bei welcher noch Interferenzen zu erkennen waren, ergab sich etwa ½ Meter.

Wir werden daraus schliessen müssen, dass ausser der Abnahme der Schwingungen infolge der Lichtaussendung noch andere störende Ursachen wirksam waren, die stärker zur Geltung kamen. Setzen wir, was den Beobachtungen etwa entsprechen wird:

$$w > 0{,}5 \text{ Meter},$$

so folgt

$$\iota < 80.10^{-10}; \qquad N > \frac{1}{6} 10^{19}.$$

ÜBER DIE MOLEKULARE ANZIEHUNG IN SCHWACH COMPRIMIERTEN GASEN

VON

MAX REINGANUM.

Wir schreiben die Virialgleichung von CLAUSIUS [1]) in der Form

$$(1) \qquad \frac{3}{2} p v = \frac{n m u^2}{2} + \frac{1}{2} \Sigma r f(r) + \frac{1}{2} \Sigma r F(r).$$

Es bedeuten p und v Druck und Volumen des Gases; n, m und u^2 Zahl, Masse und mittleres Quadrat der Geschwindigkeit der Moleküle; r den Abstand zweier beliebiger Moleküle, $f(r)$ und $F(r)$ die Werte der zu dem Abstand gehörenden Abstossungs- und Anziehungskräfte der betreffenden Moleküle.

Wir haben also links das Virial des äusseren Druckes, rechts die fortschreitende Energie der Moleküle, das Virial der Abstossungskräfte W_e und dasjenige der Anziehungskräfte W_i.

Über die *Abstossungskräfte* machen wir die Hypothese, dass die Dauer des Stosses für die Zwecke der Zustandsgleichung (und auch der anderen gastheoretischen Probleme) vernachlässigt werden kann, wir behandeln sie also als elastische Momentankräfte.

Die *Anziehungskräfte* sollen sehr rasch, jedoch continuierlich mit wachsender Entfernung unmerklich werden, und keine in Betracht kommende Function der Geschwindigkeit sein.

In diesen Grundhypothesen bleiben wir also ganz auf dem Boden

---

[1]) BOLTZMANN, Gastheorie II pag. 139, 1898.

der VAN DER WAALS'schen Theorie. Wir wollen uns aber insofern von der ursprünglichen Form derselben entfernen, dass wir *nicht* die Hilfshypothese einführen wollen, dass sich bei allen Dichten die Kräfte der Moleküle im Innern der Gase compensieren. Es erscheint vielmehr als Consequenz unserer Grundanschauung, dass wenigstens in genügend verdünnten Gasen die Wirkung der Anziehungskräfte bei jedem Vorübergang oder Stoss zweier Moleküle zum Austrag kommt [1]).

Wir wollen also die planetarische Beeinflussung der Moleküle auf einander in Rücksicht ziehen.

Wie sich für diesen Fall das Virial der Abstossungskräfte ändert, habe ich in meiner Dissertation mit Hülfe des BOLTZMANN'schen Gesetzes für die räumliche Verteilung materieller mit Kräften begabter Punkte berechnet [2]) und fand, dass dasselbe durch die Anziehungskräfte vergrössert ist im Verhältniss

$$e^{2h\chi(\sigma)} = e^{\frac{c}{T}}. \tag{2}$$

Dies ist gleichzeitig die Vergrösserung der Zahl der Stösse.

Es bedeutet $\chi(\sigma)$ die Arbeit, welche durch die Anziehungskräfte bei Annäherung zweier Moleküle bis zur Berührung gewonnen wird. σ ist also der Durchmesser der Moleküle, und für h gilt

$$h = \frac{3}{2\, m\, u^2}. \tag{3}$$

T ist die absolute Temperatur und c eine von T unabhängige mit χ proportionale Grösse. χ und damit c müssen mit kleiner werdendem

---

[1]) Auch VAN DER WAALS hat sich im Lauf seiner Untersuchung an einer Stelle (s. Continuität 1. Aufl. p. 110, 2. Aufl. 1899 p. 117—118) mit grosser Klarheit dieser Auffassung der molekularen Kraftwirkung zugewandt, doch gelangt er zu derselben Zustandsgleichung, als wie bei seiner ursprünglichen Hypothese, da er die Vergrösserung der Stosszahl durch die Anziehungen vernachlässigt. Wir finden daher sein Resultat nur als Grenzwert für sehr hohe Temperaturen bestätigt, für welche die Ablenkungen nicht mehr in Rücksicht zu ziehen sind. Unser Gedanke ist dagegen am Schluss der 2. Auflage der Continuität angedeutet.

[2]) REINGANUM, *Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung.* Diss. Göttingen 1899, pag. 60. Vergl. NERNST, theor. Chemie 3 Aufl. p. 237.

Volumen abnehmen, da die VAN DER WAALS'sche Hypothese über die Compensation der inneren Kräfte mit wachsender Dichte immer richtiger werden muss. Wir wollen uns jedoch an dieser Stelle ganz auf den Fall grösserer Volumina beschränken, für welche χ und c zu einer Constanten convergiert sind und wofür auch gleichzeitig für die „Volumkorrektion" b nur das erste Glied der Reihe in Frage kommt.

Was die fortschreitende Energie in (1) betrifft, so muss dieselbe ganz unabhängig von den inneren Kräften sein und immer proportional der absoluten Temperatur bleiben. [1])

Es handelt sich jetzt noch um das Glied des *Virials der Anziehungskräfte*. In der Dissertation begnügte ich mich, die Beziehung desselben zur potentiellen Energie und damit zur Ausdehnungswärme festzustellen, und durch Anwendung dieser Beziehung auf die von Herrn YOUNG experimentell bestimmten Isothermen des Isopentans eine empirische Form dieses Gliedes zu geben.

Ich möchte nunmehr zeigen, dass sich die Form des Gliedes rein theoretisch bestimmen lässt, und zwar in übereinstimmender Weise nach einer rein kinetischen und einer thermodynamischen Methode.

Zu diesem Zweck formen wir zunächst Gleichung (1) um, indem wir gleichzeitig das schon mitgeteilte Resultat über das Virial der Abstossungskräfte darin aufnehmen, und erhalten

$$(4) \qquad p - \frac{\frac{1}{3}\Sigma r F(r)}{v} = \frac{n m u^2}{3 v}\left(1 + \frac{2 \pi n \sigma^3 e^{2h\chi}}{3 v}\right).$$

Wir setzen in der üblichen Weise

$$(5) \qquad \frac{2 \pi n \sigma^3}{3} = b \text{ und } \frac{u^2}{3} = R T. \qquad (6)$$

Da ferner für die Masseneinheit $n m = 1$ ist, so wird indem wir den „inneren Druck" mit P_i bezeichnen, Gleichung (4)

---

[1]) In der citierten Arbeit behielt ich eine besondere lebendige Kraft der Beschleunigungen in der Theorie bei, und zeigte erst später (pag. 94), dass man dieselbe in praxi vernachlässigen kann. Dass ich nunmehr die Theorie in diesem Punkte richtig stellen kann, wodurch dieselbe auch an Einfachkeit bedeutend gewinnt verdanke ich einer freundlichen Bemerkung von Herrn Prof. LORENTZ.

(7) $$p - \frac{2\, W_i}{3\, v} = p + P_i = \frac{R\,T}{v}\left(1 + \frac{b\, e^{\frac{c}{T}}}{v}\right).$$

Um uns in der kinetischen Ableitung möglichst kurz fassen zu können, schliessen wir uns ganz der Methode an, nach welcher BOLTZMANN (Gastheorie II pag. 155—156) das Virial der Abstossungskräfte für continuierliche Wirkungsgesetze gebildet hat. Statt der Gleichung (159) ib. erhalten wir in unserer Bezeichnungsweise für die Anziehungskräfte (Diss. pag. 68 Gleichung (18))

(8) $$\frac{2}{3}\, W_i = \frac{2\,\pi\, n^2}{3\, v} \int_\sigma^\infty r^3 F(r)\, e^{-2\,h \int_r^\infty F(r)\, dr}\, dr.$$

Bezeichnen wir mit $\Phi(r)$ das Potential zweier beliebiger Moleküle auf einander, so sieht man leicht, dass $\Sigma\, \Phi(r)$ die Arbeit darstellt, welche zur unendlich weiten Entfernung aller Moleküle von einander aufzuwenden ist. *Diese Arbeit ist aber die innere Ausdehnungswärme bei isothermer Ausdehnung auf unendliches Volumen.* Wir bezeichnen sie mit U. Analog wie für W_i Gleichung (8) gefunden wurde, finden wir für U:

(9) $$U = \frac{2\,\pi\, n^2}{v} \int_\sigma^\infty r^2\, \Phi(r)\, e^{-2\,h \int_r^\infty F(r)\, dr}\, dr.$$

Der Vergleich von (8) mit (9) ergiebt den Satz: Für grosse Volumina, für welche $\int_r^\infty F(r)\, dr$ noch keine Volumfunction ist, ist für jedes beliebige Kraftwirkungsgesetz das Verhältniss $\frac{W_i}{U}$ unabhängig vom Volumen. d. h.

(10) $$\frac{\frac{1}{3}\Sigma\, r\, F(r)}{\Sigma\, \Phi(r)} = \text{Konst.}$$

Die Grösse der Konstanten hängt wie ersichtlich vom Wirkungsgesetz der Kräfte ab.

Aus verschiedenen Gründen, welche aus dem Beobachtungsmaterial hervorgehen, auf welche aber hier nicht eingegangen werden kann, folgt

mit ziemlicher Sicherheit, dass sich die Konstante wenig von -1 *unterscheidet.*[1]) Ein theoretischer Grund soll am Schluss erwähnt werden.

Wir machen also für die Molekularkräfte die Hypothese, dass die Gleichung gelten soll:

$$(11) \qquad \frac{1}{3}\Sigma\, r\, F(r) = -\Sigma\, \Phi(r) \quad \textit{oder} \quad -\frac{2}{3} W_i = U$$

und fügen diese Festsetzung als dritte Hypothese unserer Grundvorstellung ein.

Die Zustandsgleichung (7) wird also

$$(12) \qquad p + \frac{U}{v} = \frac{R\,T}{v}\left(1 + \frac{b\,e^{\frac{c}{T}}}{v}\right)$$

eine Form, welche ich zur Berechnung von $b\,e^{\frac{c}{T}}$ aus bekannten Ausdehnungswärmen U benutzte.

Für die kinetische Ableitung von P_i genügt nun die Relation (11) noch nicht, da dieselbe ein Wirkungsgesetz der Kräfte noch nicht bestimmt. Wir dehnen daher die Aussage (11) über die Summen auch auf die Wirkung zweier beliebiger Moleküle aus. Damit erreichen wir noch nebenbei, dass die Hypothese Konst. $= -1$ auch für alle Dichten gültig wird. Wir schreiben also:

$$(13) \qquad \frac{1}{3} r\, F(r) = -\Phi(r)$$

oder

$$\frac{1}{3} r \frac{\partial\, \Phi(r)}{\partial\, r} = -\Phi(r).$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial\, lg\, \Phi(r)}{\partial\, lg\, r} = -3,$$

und durch Integration

[1]) Diese Hypothese ist übrigens auch implicite in der Theorie von v. d. Waals enthalten. Über ihre Begründung vergl. Reinganum l. c. pag. 89—91; ferner: über die Theorie der Zustandsgleichung und der inneren Reibung. Vortrag gehalten auf der deutschen Naturforscherversammlung zu Aachen 1900.

(14) $$\Phi(r) = \frac{k}{3 \cdot r^3}; \quad F(r) = \frac{-k}{r^4}.$$ (15)

Wir wollen auf das Resultat, Anziehung umgekehrt der vierten Potenz der Entfernung, hier nur insofern Gewicht legen, als es mit der Annahme Konst $= -1$ in Übereinstimmung steht und daher in unserer Gleichung (8) substituiert werden kann [1].

Auf diese Weise wird (8) zu

(16) $$-\frac{2}{3} W_i = U = -\frac{2 \pi n^2 k}{3 \cdot r} \int_{\sigma}^{\infty} \frac{e^{\frac{2hk}{3r^3}}}{r} dr = P_i \cdot r.$$

Mit Rücksicht auf (2), (3), (5) und (6) sowie die Beziehung $\frac{R}{3\sigma^3} = \chi(\sigma)$ erhalten wir aus (16)

(17) $$P_i = \frac{-R b c \cdot 3}{r^2} \int_{\sigma}^{\infty} \frac{e^{\frac{g}{r^3}}}{r} dr$$

indem wir gleichzeitig gesetzt haben:

$$\frac{2hk}{3} = g.$$

Zur Auswertung des Integrals setzen wir $\frac{g}{r^3} = x$, und erhalten

(18) $$P_i = \frac{R b c}{r^2} \int_{x(\sigma)}^{o} \frac{e^x}{x} dx.$$

Integration des bekannten Integrales liefert, indem wir berücksichtigen dass

(19) $$x_{(\sigma)} = \frac{c}{T}.$$

---

[1]) Herr BAKKER folgerte zuerst dieses Anziehungsgesetz aus der Gleichung von VAN DER WAALS (Journ. de Phys.).

(20) $$P_i = \frac{Rbc}{v^2}\left[ln\, c - ln\, T + \frac{c}{T} + \frac{1}{2.1.2}\frac{c^2}{T^2} + \ldots\right].$$

und $\frac{\partial P_i}{\partial T}$ aus (18)

(21) $$\frac{\partial P_i}{\partial T} = \frac{-Rbce^{\frac{c}{T}}}{Tv^2}.$$

Bevor wir das Resultat diskutieren, wollen wir eine thermodynamische Herleitung desselben geben, welche nicht von den Einzelheiten des Wirkungsgesetzes der Kräfte abhängig ist, sondern allein von der Hypothese Konst. $= -1$ Gebrauch macht.

Wir gehen von Gleichung (12) aus und entnehmen der Gleichung (15) nur noch das allgemeine Resultat:

(22) $$U = \frac{f(t)}{v}.$$

Wir benutzen jetzt die bekannte thermodynamische Beziehung

(23) $$-\frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p.$$

Andererseits folgt aus (22) dieselbe Grösse

(24) $$-\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{f(t)}{v^2} = P_i.$$

Wir differenzieren Gleichung (12) bezw. (7) nach T, setzen das Resultat in (23) ein und erhalten durch Gleichsetzen von (23) und (24)

$$P_i = P_i - \frac{Rbce^{\frac{c}{T}}}{v^2} - T\frac{\partial P_i}{\partial T}.$$

(25) $$\frac{\partial P_i}{\partial T} = \frac{-Rbce^{\frac{c}{T}}}{T.v^2}.$$

Dieses Resultat stimmt mit unserem früheren (21) überein. Integration der Gleichung ergiebt

$$(26) \qquad P_i = \frac{R\,b\,c}{v^2}\left[K + ln\,c - ln\,T + \frac{c}{T} + \frac{1}{2.1.2}\frac{c^2}{T^2} + \dots\right].$$

Die Thermodynamik liefert also P_i bis auf die Integrationskonstante K, welche aber, wie der Vergleich mit (20) erkennen lässt, in Wirklichkeit Null ist.

Es ist wohl bemerkenswert, dass so verschiedene Methoden wie die ursprüngliche Raumintegration in der kinetischen und die Temperaturintegration in der thermodynamischen Methode zu demselben Ziele führen.

Was nun den Wert von $\frac{\partial P_i}{\partial T}$ anbetrifft, so steht mit unseren Grundanschauungen in Übereinstimmung dass derselbe mit steigender Temperatur immer mehr verschwindet. Dagegen zeigt sich bei P_i das mit unseren Ausgangshypothesen im Widerspruch stehende Resultat, dass der Klammerausdruck für hohe Temperaturen nicht zu einer Konstanten convergiert, sondern, allerdings nur logarithmisch, nach $-\infty$ zu strebt. Dieser Mangel erklärt sich daraus, dass erst für Kraftgesetze von der Form $\frac{-k}{r^{4+\delta}}$, worin δ eine beliebig kleine positive Grösse ist, das Potential und Virial eines Volumelementes nicht mehr von der Menge der ganzen Flüssigkeit, sondern nur von der näheren Umgebung abhängt. Dies zeigt sich darin dass unser Integral in (16) keinen endlichen Wert hat, den es eigentlich haben sollte. Wenn aber δ nur genügend klein ist, so ist klar, dass unsere Festsetzung, dass exact Konst. $= -1$ ist, für die meisten Berechnungen keinen endlichen Fehler bedingt. So bleibt die Methode richtig, nach welcher ich aus U und P_i das Virial der Abstossungskräfte, d. h. die Grösse $b\,e^{\frac{c}{T}}$ berechnet habe.

Es bietet sich nun in der That eine Hypothese über das Wesen der Molekularkräfte, welche in erster Annäherung zu dem Kraftgesetz $\frac{-k}{r^4}$ führt, und somit für unsere Zwecke geeignet erscheint. Dieselbe beruht in der schon aus anderen Gründen notwendigen Einführung von am oder im Molekül haftenden elektrischen Teilchen, den Elektronen, von welchen jedes Molekül ebensoviel positive wie negative enthalten muss. Die Molekularkräfte sind dann die wesentlich elektrostatischen Wirkungen der Moleküle unter einander. Es ist bemerkenswert, dass für den Abstand der Elektronen, wenn man ihren Ladungen die Grösse elektro-

lytischer Ionenladungen giebt, sich aus den empirischen Werten für $\chi^{(\sigma)}$ bezw. c Grössen berechnen, welche sehr gut in die anderen molekularen Dimensionen hereinpassen [1]).

Wenn eine solche Auffassung, die geeignet wäre unsere Naturanschauung wesentlich zu vereinfachen, sich als verfolgenswert herausstellen sollte, so wäre wohl vor Allem das BOLTZMANNsche Gesetz der räumlichen Verteilung der Schwerpunkte auf die Verteilung der Richtungen der Moleküle unter dem Einfluss von Kräften, welche gleichzeitig Drehmomente ausüben, zu erweitern. Denn von der gegenseitigen Richtung hängt wesentlich die elektrostatische Wirkung ab.

Gleichzeitig ergäbe sich ein natürlicher Übergang zu der Theorie der festen Körper, und es könnten sich besonders für die Gesetze der von KERR entdeckten Doppelbrechung der flüssigen und festen Dielektrika im elektrischen Feld, für die elastischen und elektrischen Eigenschaften der Kristalle und selbst die chemischen Valenzen[2]), neue Gesichtspunkte ergeben.

Leiden und *Münster i/W.*, Oktober 1900.

---

[1]) Vergl. REINGANUM, Aachener Naturforschervers. l. c.

[2]) Im Sinne des von Herrn RICHARZ auf Grund der Idee von HELMHOLTZ betretenen Weges. Wied Ann. 52, p. 385, 1894.

UEBER DEN VERSUCH VON KLINKERFUES

VON

H. HAGA.

Während der zu Düsseldorf tagenden Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte wurde, veranlasst durch die Referate der Herren W. Wien und H. A. Lorentz „Ueber die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen" der Wunsch ausgesprochen, dass einige auf diesen Gegenstand sich beziehende Untersuchungen wiederholt werden möchten. In Folge dessen habe ich es unternommen den Klinkerfues'schen Versuch zu wiederholen.

Klinkerfues hat seine „Versuche über die Bewegung der Erde und der Sonne im Aether" in der Sitzung der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen am 7 Mai 1870 mitgetheilt: Eine weisses Licht aussendende Lichtquelle schickte ihre Strahlen durch einen aus 5 Prismen bestehenden Spectralapparat mit gerader Durchsicht in der Richtung Süd-Nord. Die Strahlen wurden durch ein total reflectirendes Prisma je nach dessen Stand nach Ost oder West abgelenkt und wurden durch ein von einem Ocularmicrometer versehenes Fernrohr beobachtet. Zwischen Objectiv und totalreflectirendem Prisma wurde ein mit Planparallelgläsern geschlossenes, mit Bromdampf gefülltes Gefäss aufgestellt. Da in der Lichtquelle auch eine Natriumverbindung erhitzt wurde, sah man im Beobachtungsfernrohr die hellen Na-Linien und das Absorptionsspectrum des Bromdampfes. Wegen der Bewegung der Erde um die Sonne, wird um Mittag für das östliche Beobachtungsfernrohr die Richtung der Lichtstrahlen im Bromdampfe der Bewegung des Bromes entgegengesetzt, für das westliche Fernrohr gleichgericht sein. Um Mitternacht sind diese Verhältnisse umgekehrt. Klin-

KERFUES erwartet aus Ueberlegungen, auf welche wir nicht näher einzugehen wünschen, unter obigen Umständen eine Verschiebung der Absorptionsstreifen des Broms in Bezug auf die Na-Linien und in der That „die 40-tägigen Beobachtungen haben nun eine Verschiebung des Brom-Spectrums gegen das Natrium-Spectrum in dem der fortschreitenden Bewegung der Erde gemässen Sinne, und zwar an beiden Fernröhren gegeben." Die Verschiebung betrug aber nur $\frac{1}{5}$ der von KLINKERFUES erwarteten, welches Resultat KLINKERFUES aus einer starken Theilnahme des Aethers an der Erdbewegung erklären wollte.

Das Absorptions-Spectrum des Bromdampfes ist wiederholt untersucht; von Keinem aber so ausführlich wie von B. HASSELBERG [1]) Der von ihm benutzte Spectralapparat bestand aus einem grossen ROWLAND'schen Plangitter, das ein sehr intensives Spectrum zweiter Ordnung giebt. Der Collimator wurde aus einem 4-füssigen Fernrohr mit einer Oeffnung von 3 Zoll gebildet; das Objectiv der Spectralcamera hatte eine Oeffnung von 50 mm. und eine Brennweite von 1.525 Meter. Als Lichtquelle wurde die Sonne benutzt, wodurch die photografischen Aufnahmen in kurzer Zeit geschehen konnten. In diesem mächtigen Spectralapparat sind alle Banden und Cannelirungen des Brom-Spectrums in einzelne Linien aufgelöst. Zwischen den *D*-Linien sind nicht weniger als 18 Linien angegeben.

Wenn mir auch solche Hülfsmittel nicht zu Gebote stehen und ich, durch den Umstand auch um Mitternacht beobachten zu müssen, kein Sonnenlicht benutzen kann so ist, nach meiner Ueberzeugung, doch leicht eine Genauigkeit zu erreichen die mehr wie zehnmal grösser ist als bei den KLINKERFUES'schen Versuchen.

Mit meinem Gitterapparat [2]) kann ich mit electrischem Bogenlichte (15 Amp.) im ersten Spectrum zwischen den D-Linien 4 scharfe Brom-Linien, auf welche micrometrisch sehr gut ein zu stellen ist, sehen; ausserdem einige schwächere und breite, die entweder nicht zum Einstellen zu gebrauchen oder nicht auflösbar sind.

Zur Erzeugung von *D*-Linien im electrischen Bogenlicht berühre ich während kurzer Zeit die Kohlen mit einem dünnen Stab blauen Einschmelzglases. Sehr bald bekommt man dann im Spectrum zwei aus

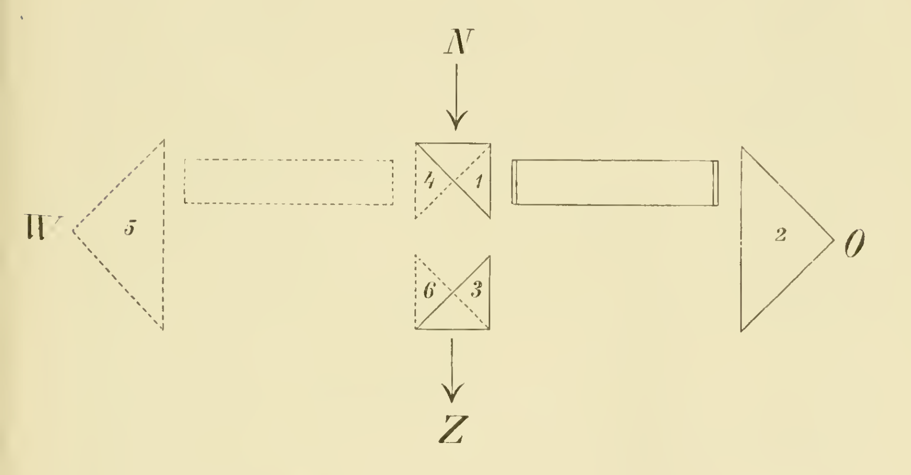
[1]) Svensk Ak. Handl. 24 No. 3, 1891.

[2]) Wied. Ann. Bd. 57 S. 389, 1896.

serst scharfe *dunkele* *D*-Linien, welche Stunden lang sichtbar bleiben.

Die Entfernung der beiden *D*-Linien beträgt 0.75 mm., sodass der von KLINKERFUES benutzte Bromstreifen met $\lambda = 0{,}5734\ \mu\mu$ in meinem Apparat 20 mm. von den D-Linien entfernt ist. Da KLINKERFUES den Abstand zwischen diesem Bromstreifen und den Na-Linien mit dem Ocularmicrometer messen konnte, ist klar, dass die Dispersion meines Apparates ungleich stärker ist, als die von KLINKERFUES benutzte.

Doch kam es mir wünschenswerth vor, den KLINKERFUES'schen Versuch dadurch noch schärfer zu controliren, dass ich unmittelbar über einander im Ocularmicrometer die beiden Spectra erhielt, von denen das eine gebildet war durch Strahlen, die in östlicher, das andere durch Strahlen, die in westlicher Richtung den Bromdampf passirt hatten. Zu diesem Zwecke wurden totalreflectirende Prismen auf einander gekittet, wie es die Figur in 1-4, 6-3 andeutet. Das Licht wird durch das Prisma



1 in die Richtung W-O abgelenkt, durchläuft den Bromdampf und wird durch die totalreflectirenden Prismen 2 und 3 in die z. B *untere* Hälfte des Spaltes gesandt, während das Licht durch das Prisma 4 in die Richtung O-W abgelenkt wird, die Röhre mit Bromdampf durchläuft und durch die Prismen 5 und 6 in die *obere* Spalthälfte tritt. Die Na-Linien im unteren Theile des Feldes müssen genau in der Verlängerung liegen von den Na-Linien im oberen Theile, während die Brom-Linien sich zu einander verschoben zeigen werden, falls der KLINKERFUES'sche Versuch richtig ist, und eine eventuelle Verschiebung bei

Beobachtungen am Mittag muss umgekehrt auftreten bei Beobachtungen um Mitternacht.

Da aber dieser Versuch sich nicht mit einem nach Rowland's Methode aufgestellten Concavgitter ausführen lässt und mir ein lichtstärkeres Spectrum nothwendig schien, habe ich einen Spectralapparat mit Prismen bestellt mit einer ungefähr gleichen Dispersion als die welche mein Concavgitter im Spectrum erster Ordnung hat. Wiewohl die Lieferung dieses Instrumentes mir schon auf Mitte Mai bestimmt versprochen war, habe ich dasselbe bis jetzt noch nicht erhalten und kann daher zu meinem grossen Bedauern keine Resultate mittheilen. Gleich nach dem Empfang des Apparates werde ich mit dieser Untersuchung anfangen.

Physikalisches Institut der Universität,
Groningen.

LA PROPAGATION LIBRE DE LA RADIATION EST-ELLE RÉVERSIBLE?

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr.

MM. WIEN [1]) et PLANCK [2]), par des méthodes très différentes, se sont efforcés d'étendre le principe de l'entropie qui règle les phénomènes thermiques des corps de telle manière qu'il deviendrait également applicable aux quantités de chaleur présentes sous forme rayonnante dans le vide. Si réellement le principe de l'entropie est d'application générale, pareille extension est indispensable.

La concordance des résultats obtenus par les deux auteurs, suivant des méthodes si essentiellement différentes, est presque absolue. Cependant il y a un seul point où ils sont parvenus à des résultats opposés. Il concerne la question de savoir si la propagation libre de la radiation, c'est-à-dire la propagation, dans laquelle le rayonnement ne fournit pas de travail, est un phénomène réversible ou non-réversible.

WIEN considère des modifications qui présentent une grande analogie avec celles de CARNOT, d'où l'on a déduit les propriétés thermodynamiques de l'entropie. Il ne tient compte en effet que de ce qui s'accomplit entre deux états d'équilibre. Il faut à cet effet commencer par examiner quand la radiation se trouve dans un état d'équilibre. Il est clair qu'il en sera ainsi, quand elle est enfermée de toutes parts dans des parois ayant toutes la même température, ou bien réfléchissant complètement les rayons. Cette réflexion peut être alors soit régulière soit diffuse.

---

[1]) WIEN, *Wied. Ann.*, Bd. 52, H. 1. 1894. p. 132; — Bd. 58. H. 4. 1896. p. 662.
[2]) PLANCK, *Wied. Ann.*, Bd. 1, 1900, pp. 69 et 719.

Imaginons à présent une radiation enfermée dans un espace de la forme d'un parallélépipède ayant des parois qui réfléchissent complètement et diffusément. Qu'on se représente qu'une de ces parois est une cloison, séparant l'espace rempli des rayons d'un espace vide, où il n'y a pas de rayonnement.

Laissons maintenant la radiation augmenter de volume sans accomplir aucun travail, ce que nous pourrons faire en supprimant la cloison. Nous pouvons alors démontrer que l'entropie sera augmentée, *quand le rayonnement dans ce plus grand volume sera revenu à un état d'équilibre.* C'est sur le même fait que repose l'opinion de M. Wien, suivant laquelle la propagation libre du rayonnement est réversible.

M. Planck au contraire part d'une formule trouvée par lui pour l'entropie d'un faisceau de rayons, et montre par ce moyen que l'entropie d'une radiation qui se propage librement dans l'espace ne varie pas. D'où il conclut [1]): „Daher ist die freie Ausbreitung der Strahlung ein vollkommen reversibler Vorgang. Die Umkehrung derselben lässt sich etwa mit Hülfe eines passenden Hohlspiegels oder einer Sammellinse realisiren".

Voici comment le même auteur explique l'augmentation d'entropie qui accompagne la modification décrite par M. Wien: „Nach der hier entwickelten Theorie kann dies (l'augmentation d'entropie) nur dann zutreffen, wenn die Veränderungen mit Emission oder mit diffuser Reflexion oder mit einem anderen irreversibeln Vorgang verbunden sind, nicht aber, wenn es sich um die einfache geradlinige Ausbreitung schon vorhandener Strahlung handelt".

M. Wien revient sur la question dans son *„Rapport présenté au Congrès international de Paris en* 1900". Il y écrit [2]). „J'ai indiqué précédemment [3]) que la radiation libre devait aussi être considérée comme non réversible. Je voudrais préciser cet énoncé en disant qu'on ne peut rien affirmer sur la température et l'entropie de la radiation libre tant qu'il n'existe pas un état d'équilibre stable ou instable. Sur ce point je ne suis pas d'accord avec M. Planck, qui veut que la simple propagation d'une radiation existante soit un phénomène réversible".

Supposons que pour arriver à la connaissance de l'entropie on con-

[1]) *Wied. Ann.*, Bd. IV, Heft 1. 1900. p. 736.

[2]) p. 12.

[3]) *Wied. Ann.* Bd. LII. 1894. p. 162.

sidère seulement des modifications qui s'accomplissent entre deux états d'équilibre, il se peut qu'alors on ne puisse rien dire de la réversibilité ou non-réversibilité de la propagation libre des rayons. Si toutefois nous étendons le principe de l'entropie à des états qui ne sont pas des états d'équilibre, il me paraît que la question est susceptible de recevoir une solution satisfaisante.

A cet effet, il faut commencer par préciser davantage la signification du mot *réversibilité*. Les deux auteurs, dans cette question, à savoir si la modification est ou non *réversible*, déduisent leur opinion de l'augmentation ou de l'état constant de l'entropie. Ils assimilent donc à des modifications réversibles celles où l'entropie reste constante, à des modifications non-réversibles celles où l'entropie augmente.

Les considérations originales de CLAUSIUS démontrent:

I. que dans les modifications qu'il nomme réversibles, l'entropie demeure constante;

II. que l'entropie a augmenté quand un système a passé par une voie non-réversible d'un état d'équilibre A à un autre que nous nommerons B..

Ces deux propositions ne justifient nullement l'assimilation des „modifications réversibles” aux modifications „dans lesquelles l'entropie augmente”. Il est en effet parfaitement possible qu'il s'accomplisse entre les deux états d'équilibre A et B une modification réversible où l'on peut distinguer au contraire: 1° un passage de l'état A à un état C, qui n'est pas un état d'équilibre; ce passage n'est pas accompagné d'un accroissement d'entropie; 2° un passage de l'état C à l'état B, celui-ci au contraire accompagné d'un accroissement d'entropie.

De pareilles modifications ont bien réellement lieu, comme je crois l'avoir démontré dans ma notice sur l'entropie de la radiation. [1]) J'y ai considéré le processus suivant. Un gaz est supposé complètement enfermé entre des parois, qui à un moment donné sont brusquement supprimées. Le gaz entrera alors dans un état qui n'est pas un état d'équilibre, et où toutes les molécules s'éloignent de l'espace où elles étaient enfermées à l'origine. Si les molécules se dispersent sans chocs la grandeur H, qui d'après BOLTZMANN représente l'entropie, n'augmente pas. Si au contraire les molécules rencontrant une paroi, entrent en col-

[1]) Entropie der straling I. *Versl. Kon. Ak.* Amsterdam. Janvier 1900.

lision avec les molécules qui les suivaient et que par conséquent elles prennent un nouvel état d'équilibre, alors, dans ce nouvel état, l'entropie sera plus grande que dans le premier.

Cette modification, prise dans son ensemble, peut être considérée sans aucun doute comme non-réversible; et ceci se laisse déduire de la proposition I, car si la modification était réversible, l'entropie n'augmenterait pas. L'expansion libre des gaz est toutefois une modification qui ne s'accomplit pas entre deux états d'équilibre; on ne saurait donc, se fondant sur la proposition I, admettre qu'elle est réversible.

Quelque chose d'analogue me semble être le cas dans la modification décrite par M. Wien.

Cette modification peut être divisée en deux: 1° l'expansion de la radiation dans l'espace antérieurement vide; 2° la réflexion diffuse, grâce à laquelle l'espace entier se remplit homogènement de la radiation, se propageant uniformément dans tous les sens. Le seul fait que M. Wien a besoin d'admettre une réflexion diffuse par les parois démontre que la réflexion est la vraie cause de l'augmentation de l'entropie. Si M. Wien avait admis des parois réfléchissant régulièrement, il se serait produit un état dans lequel la radiation n'est pas la même dans les trois directions perpendiculaires. C'est ce que M. Wien nomme un état d'équilibre instable. Dans ce cas l'accroissement d'entropie aurait fait défaut.

De ce qui précède je crois pouvoir conclure:

I. que la théorie de M. Wien est en désaccord avec l'opinion de M. Planck, suivant laquelle l'expansion libre de la radiation n'est pas accompagnée d'un accroissement d'entropie;

II. qu'il n'y a donc rien qui nous empêche d'admettre la proposition démontrée par M. Planck, suivant laquelle dans les modifications de rayonnement l'entropie n'augmente que si la radiation est absorbée par un vibrateur. Cette dernière hypothèse est de nouveau entièrement d'accord avec la théorie de M. Boltzmann, qui fait dépendre l'augmentation de l'entropie thermique des chocs des molécules.

Si toutefois nous ne pouvons plus admettre que la constance de l'entropie ou son accroissement caractérisent la réversibilité ou la non-réversibilité d'une modification, il nous faudra trouver un autre critérium.

A l'origine, le mot *non-réversibilité* a été appliqué à des modifications dont la marche inverse est contraire aux lois naturelles. Mais si nous supposons toutes les modifications matérielles régies par les

lois de la mécanique, et toutes les modifications de l'éther sous la dépendance des équations de MAXWELL ou d'autres analogues, nous devons admettre pour chaque modification que la marche en sens inverse serait également possible. La définition donnée ci-dessus ne serait donc pas applicable.

Aussi s'est-il présenté bien des difficultés qui ont empêché d'établir une distinction nette entre les modifications réversibles et les non-réversibles. Etant donné que nous devons en réalité considérer toutes les modifications comme réversibles, et la difficulté consistant à expliquer la non-réversibilité, il est remarquable que néanmoins toutes les modifications se présentèrent d'abord comme non-réversibles, et que ce soit au contraire la conception de la réversibilité qui ait donné le plus d'embarras.

D'ailleurs toute modification qui se manifeste, doit être considérée comme irréversible si l'on a en vue, non seulement un corps unique parmi ceux qui prennent part à la modification, mais le système tout entier, sur lequel se fait sentir son influence. Si par exemple on considère un gaz comprimé sous un piston, le frottement de ce piston dans le cylindre rendrait la modification irréversible, même si le gaz éprouvait une modification purement réversible.

Seul le mouvement des planètes n'est pas sujet à cet inconvénient; mais celui-ci tombe tout à fait en dehors du cadre des modifications que nous envisageons.

Ces observations ne s'appliquent d'ailleurs qu'aux „actions thermodynamiques". c'est à dire aux modifications où les forces sont des fonctions de la température.

Une autre difficulté, c'est que même dans un corps unique qui participe à un phénomène, on doit avoir des vitesses qui empêchent ce corps d'arriver au repos lorsqu'il a atteint un état d'équilibre stable, et qui le font osciller autour de cette position.

Dans cet état, le corps ne peut se mettre en repos que par des frottement ou d'autres résistances. Mais par là même la modification devient de nouveau irréversible, car cette diminution du mouvement par le frottement est un phénomène qui ne peut avoir lieu en sens inverse.

C'est ainsi qu'on en est arrivé à laisser toujours les modifications se produire avec des vitesses infiniment petites. Ceci n'est naturellement possible que pour des modifications chez lesquelles chaque position parcourue est un état d'équilibre. Si toutefois il existe une position parcourue pour laquelle toutes les forces qui agissent sur le système ne se main-

tiennent *pas* en équilibre les unes les autres, alors il se produira naturellement des accélérations et des vitesses finies. C'est ce qui fait qu'on a identifié une modification réversible avec une modification où tous les états parcourus sont des positions d'équilibre et qui s'accomplit en un temps infiniment grand.

C'est encore pour cette raison que certains auteurs préfèrent éviter la conception: modification s'accomplissant en un temps infiniment grand" et ne parlent que d'une *voie* réversible qui passe d'un état d'équilibre à un autre; ils entendent par là une série d'états d'équilibre qui forment une transition continue entre les deux états que l'on a en vue, indépenpendamment de la question, si et comment il est possible d'amener un corps, par cette voie, d'un de ces états à un autre.

Nous arrivons ainsi à cette interprétation que, sont réversibles: I. les modifications où les forces ne sont pas des fonctions de la température; II. les modifications qui s'accomplissent en un temps infiniment grand et pour lesquelles tous les états sont des états d'équilibre. Néanmoins, il n'est pas si aisé de comprendre que toute autre modification ne saurait être réversible.

D'autre part, comme nous considérons toutes les modifications réversibles (tenant compte toutefois de la structure moléculaire), il est désirable de définir les conceptions de réversibilité et de non-réversibilité de telle manière qu'elles ne soient pas en désaccord avec ce point de vue. Nous ne pourrons dès lors faire autrement que d'admettre la définition suivante: une modification est non-réversible lorsque le mouvement inverse se présentera dans la nature avec un degré de probabilité moindre.

Si nous examinons à présent l'expansion d'un gaz dans un espace vide, les molécules auront, à un moment donné, des vitesses proportionnelles à leur distance au point d'où le gaz s'est répandu. (Nous supposons le volume primitif du gaz si petit relativement à l'espace dans lequel il s'étend, que nous pouvons nous le représenter émanant d'un seul point). Il est évident que le mouvement inverse représente une modification que l'on ne saurait réaliser à dessein, et dont la production accidentelle (c.-à-d. par le choc des molécules d'un gaz qui d'abord occupait tout l'espace d'une façon homogène) est fort invraisemblable.

Revenons maintenant à la question: l'expansion libre d'une radiation est-elle réversible ou non. A cet effet, nous considérons d'abord un seul vibrateur qui exécute un mouvement oscillatoire tempéré; il me

semble alors que ce mouvement doit être appelé non-réversible. Un miroir, p. e., ne renverse absolument pas le phénomène, car par le mouvement inverse, les dernières vibrations produites, c.-à-d. les plus faibles, devraient revenir les premières au vibrateur et puis être constamment suivies de vibrations plus fortes; tandis que ce sont au contraire les premiers rayons que le miroir renvoie les premiers au vibrateur. Il me paraît tout aussi peu possible d'obtenir d'une autre manière la modification inverse.

Examinons maintenant un corps radiant, composé d'un grand nombre de vibrateurs semblables, et voyons si la modification de radiation qui émane de ce corps est réversible: il nous faut alors remarquer que cette question peut être prise dans deux acceptions différentes. En premier lieu, nous pouvons considérer comme modification inverse un mouvement qui soit *complètement* identique à celui qui a lieu en réalité, mais qui a lieu seulement en sens inverse. En second lieu, on peut envisager comme telle une modification qui soit l'inverse de l'action véritable, *pourvu qu'on tienne compte seulement des coordonnées mesurables* (appelées par J. J. THOMSON „controlable coordinates").

Comme les coordonnées mesurables sont les seules que nous puissions percevoir, l'unique circonstance qui influera sur les phénomènes que nous observons, c'est leur réversibilité ou non-réversibilité selon la seconde acception.

Et dans ce cas, M. PLANCK a assurément le droit de regarder la libre propagation des radiations comme un phénomène réversible. Il le démontre lui-même en laissant les radiations se réfléchir sur un miroir concave, croyant ainsi renverser la modification. Toutefois, comme ce miroir devra être un „miroir parfait", et que ceci n'est qu'une fiction, qui ne se présente pas dans la nature, je tiens préférable de faire cette démonstration d'une manière différente. Nous pouvons y arriver en imaginant deux sphères concentriques qui envoient des rayons l'une vers l'autre, tout en ayant la même température et émettant les mêmes longueurs d'onde. En ce qui concerne les coordonnées mensurables (c. à. d. la quantité d'énergie et la longueur d'onde), la radiation de l'une des sphères vers l'autre sera tout à fait identique à celle de la seconde vers la première.

Cependant, on peut aussi se demander si la libre propagation des radiations est réversible selon la première acception. Il nous faudra alors examiner 1° s'il est toujours en notre pouvoir de faire s'accomplir

la modification en sens inverse; 2° si l'action inverse pourra, avec la même probabilité, s'établir accidentellement.

1°. Il est facile de voir qu'une inversion arbitraire de la radiation n'est guère possible. Même si nous pouvons nous servir d'une sphère parfaitement réfléchissante et en entourer une petite sphère radiante, les rayons ne tomberaient pas tous normalement sur la surface sphérique; et par suite, ils ne se réfléchiraient pas le long du chemin parcouru. Les rayons émanant d'une molécule ne convergeraient pas au retour vers la même molécule, mais ils passeraient quelque part par un foyer, en un lieu où, à ce moment, peut-être aucune molécule ne serait présente. De cette manière, nous ne pouvons donc obtenir exactement la même action en sens inverse.

2°. L'énergie émise par une molécule offre une symétrie autour de cette molécule. Si donc on entoure une sphère radiante d'un miroir concave, ou d'un corps concave de même température, il tombera en moyenne sur chaque molécule la même énergie que celle qui en rayonne, puisqu'il existe un équilibre de température; mais cette symétrie autour de la molécule fera défaut pour les radiations incidentes. La radiation incidente ne peut donc pas, à tous les points de vue, être considérée comme la modification inverse de la radiation émise.

Rigoureusement, je pense donc devoir considérer comme irréversible la libre propagation des radiations.

VERSUCHE ÜBER SEKUNDÄRSTRAHLEN

VON

ERNST DORN.

Trifft die Strahlung einer Röntgenröhre auf einen ponderablen Körper, so gehen von diesem diffuse Strahlen aus, welche sich von den einfallenden Röntgenstrahlen zunächst durch eine geringere durchdringende Kraft unterscheiden.

Hr. SAGNAC hat die Eigenschaften dieser Strahlen, die er „Sekundärstrahlen" nennt, eingehend untersucht [1]).

Unter seinen Beobachtungen war mir insbesondere die von Interesse, dass gewisse Sekundärstrahlen schon durch eine Luftschicht von 0,1 mm. Dicke absorbirt wurden [2]).

Die Analogie mit den äussersten, von Herrn Dr. V. SCHUMANN photographirten ultravioletten Strahlen liegt nahe und ist auch von Herrn SAGNAC hervorgehoben worden.

Diese durch Luft stark absorbirten Sekundärstrahlen sind der Gegenstand der nachstehenden Untersuchung.

1. Zur Erzeugung der erforderlichen kräftigen Röntgenstrahlen benutzte ich zunächst einen Induktionsapparat von REINIGER, GEBBERT und SCHALL [3]), der sich ohne Weiteres mit einem elektrolytischen Unterbrecher nach WEHNELT oder SIMON betreiben liess.

Die erreichbare Funkenlänge zwischen Spitze und Scheibe, betrug

[1]) SAGNAC, Comptes rendus 1897 bis 1900.

[2]) SAGNAC, Comptes rendus T. 128, 1899, p. 300.

[3]) Nähere Angaben s. Wied. Ann. 63, p. 161, 1897.

dann (für 40 Akkumulatoren) nur etwa 20 cm. (gegen mehr als 30 cm. bei Quecksilberunterbrecher), sodass die Entladungen in den Röntgenröhren aussetzten, wenn diese durch längeren Gebrauch sehr „hart" wurden.

Daher bediente ich mich später eines Induktoriums mit Turbinenunterbrecher für 60 cm. Schlagweite von der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft, hielt aber, um die Röhren zu schonen, die Unterbrechungszahl ziemlich niedrig — auf etwa 25 in der Sekunde.

Die Röntgenröhren hatten ihre Antikathode in der Mitte eines kugeligen Gefässes von 13—15 cm. Durchmesser. Die meisten stammten von GUNDELACH in Gehlberg und waren mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen, der, in eine Bunsenflamme gehalten, Wasserstoff ins Innere der Röhre diffundiren liess, sodass man dieselbe „regeneriren" konnte, wenn das Vakuum zu hoch geworden war.

Der Röhre parallel war ein Funkenzieher mit 1 cm. starken, vorn abgerundeten Zinkstäben geschaltet. Gingen Funken auf 20 cm. Abstand über, so wurde der Versuch unterbrochen, und die Röhre regenerirt.

In der Regel wurde mit einer „Schlagweite" von 10 bis 20 cm. gearbeitet.

Die in Fig. 1 und 2 dargestellte Vorrichtung gestattete, die Sekundärstrahlen nach Belieben im Vakuum einer Quecksilberluftpumpe oder in Luft von Atmosphärendruck zu erzeugen.

Aus 3 Messingstäben und 3 Ringen aus Messingblech war ein Gestell mit 3 Etagen zusammengesetzt. Die unteren beiden Ringe trugen unverrückbar befestigt 1,3 mm. dicke Bleiplatten mit parallelen Spalten von 56 mm. Länge und 1,1 mm. Breite. Auf den oberen Ring konnte eine photographische Platte gelegt werden.

Das Gestell wurde auf eine plan geschliffene Messingplatte von 7,5 mm. Stärke gesetzt und mit etwas Klebwachs fixirt. Darunter kam die zu einem Winkel von 45° gebogene Platte, an welcher die Sekundärstrahlen erzeugt werden sollten.

Ueber das Ganze wurde ein knapp über die Ringe passender Cylinder aus Messingblech von 1,5 mm. Dicke gestülpt, dessen verbreiterter abgeschliffener Rand vorher sorgfältig eingefettet war.

Der Cylinder besass zum Einlassen der Röntgenstrahlen einen mit einem 1,32 (später nur 0,15) mm. starken Aluminiumblech verschlossenen Ansatz und diesem gegenüber einen Rohrstutzen mit Hahn.

Ein dünnes Bleirohr vermittelte die Verbindung mit der Quecksilber-

luftpumpe; der luftdichte Schluss wurde in befriedigendster Weise durch Münchener Siegelwachs erzielt.

Vor die der Röntgenröhre zugewendete Seite des Apparates wurde

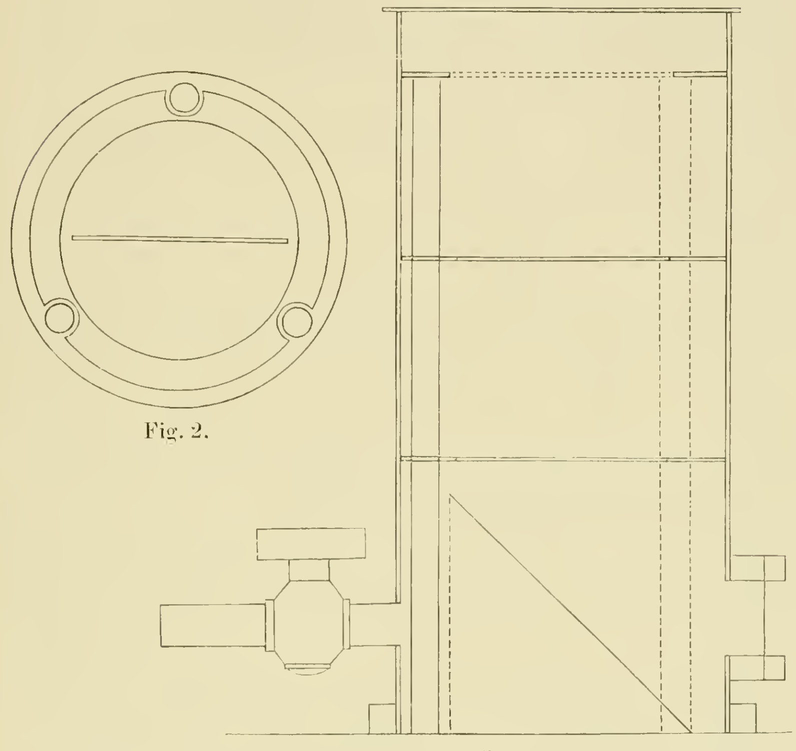


Fig. 2.

Fig. 1.

ein Bleimantel von 3,6 mm. Dicke mit kreisförmigem Ausschnitt gesetzt; später kam noch ein zweiter von 4,9 mm. dazu.

2. *Flussspath* ist für die äussersten von Hrn. Schumann beobachteten ultravioletten Strahlen, welche von Luft stark absorbirt werden, noch durchlässig.

Ich legte daher quer über den oberen Spalt eine von Zeiss in Jena freundlichst geliehene Fluoritplatte von 3,71 mm. Dicke und unmittelbar darauf die photographische Platte (von Perutz) mit der Schichtseite nach unten [1]).

[1]) Die Aufstellung erfolgte natürlich im verdunkelten Zimmer bei rothem Licht.

Nachdem ein gutes Vakuum hergestellt war, wurden 8 Min. lang Sekundärstrahlen an einer Bleiplatte erzeugt. (Ind. R. G. S. Wehnelt-Unterbrecher, Antikathode 10,5 cm. von Einlass).

Ueber dem unbedeckten Theil des Spaltes zeigte sich ein kräftiger, scharf begrenzter Eindruck; *durch den Fluorit war aber auch nicht eine Spur von Strahlen gegangen.*

Bei einem Parallelversuch mit Luft von Atmosphärendruck war das Ergebniss das gleiche, nur war das Bild weit schwächer. Es fehlten eben die in Luft absorbirten Strahlen.

Entsprechende Versuche wurden noch oft angestellt [1]), stets mit dem gleichen Erfolge. Hervorheben will ich nur noch zwei Parallelversuche mit einer anderen Fluoritplatte von 3,00 m.m. Dicke, welche Hr. Schumann aus mehreren als die für Ultraviolett durchlässigste ausgesucht hatte. Andere Theile des Spaltes waren hier noch mit einer Quarzplatte von 3,04 mm. und mit Aluminiumfolie von 0,017 mm. verdeckt. Wieder war das im Vakuum erhaltene Bild weit kräftiger; Fluorit und Quarz hatten auch hier Alles absorbirt, unter dem Aluminium hatte schwächere Schwärzung stattgefunden.

Die mit Aluminium bedeckte Stelle war auf dem andern Bilde nicht kenntlich: die auf einer Luftstrecke von etwa 9 cm. nicht aufgehaltenen Strahlen durchsetzen also dünnes Aluminium ohne merkliche Schwächung.

3. Herr Dr. Schumann überliess mir eine Anzahl seiner *Specialplatten* für das *äusserste Ultraviolett*, welche *hier* alle käuflichen Platten unvergleichlich an Empfindlichkeit übertreffen und ihm das Vordringen in bisher unerforschte Spektralregionen ermöglichten.

Vorversuche hatten gelehrt, dass Röntgenstrahlen auf Schumann'sche Platten weit schwächer wirkten als auf Perutzplatten.

Mit Sekundärstrahlen wurden im Vakuum fünf Aufnahmen auf Schumann'schen Platten gemacht, wobei wieder Theile des Spaltes mit der zweiten Fluoritplatte und mit der Aluminiumfolie verdeckt waren.

Die photographischen Bilder waren auch hier viel blasser, als auf den Perutzplatten unter gleichen Verhältnissen; durch Aluminium waren nur Spuren, durch den Fluorit nichts hindurchgegangen.

Da Herr Dr. Schumann die Freundlichkeit hatte, zwei seiner Platten

[1]) Auch mit Sn. statt Pb.

hier selbst zu entwickeln, ist der Einwand ausgeschlossen, dass das Ergebniss in meiner mangelhaften Bekanntschaft mit der Behandlung der SCHUMANN'schen Platten seinen Grund hatte.

4. Wenn es bisher nicht gelang, an den untersuchten Strahlen die Eigenschaften des ultravioletten Lichtes nachzuweisen, so konnte dieser Misserfolg durch die zu kleine Wellenlänge bedingt sein.

Das Vorhandensein einer *regelmässigen Reflexion* würde die Strahlen mit grosser Wahrscheinlichkeit als Licht charakterisirt haben; ich stellte daher folgende Versuche an.

Ein (übrigens magnetisirter) Stahlspiegel wurde unter 45° geneigt unmittelbar über dem oberen Spalt so angebracht, dass die Sekundärstrahlen ihn in dem horizontalen Durchmesser trafen. Senkrecht zu der Richtung der regelmässigen Reflexion wurde eine photographische Platte (*A*) vertikal aufgestellt; um die Intensität der Sekundärstrahlen zu controliren, wurde eine zweite Platte (*B*) auf den obersten Ring gelegt, welche die am Spiegel vorbeigehenden Strahlen auffing.

Obwohl nun bei vielfach wiederholten Versuchen (im Vakuum) durch die obere Platte das Vorhandensein kräftiger Sekundärstrahlen nachgewiesen wurde, so liess sich doch niemals die geringste Spur eines regelmässig reflektirten Bildes erkennen.

Dagegen waren Anzeichen einer schwachen diffusen Strahlung [1]) vorhanden, indem der Schatten einer die vertikale Platte haltenden Klammer sich unterscheiden liess.

Auch als ich den Stahlspiegel durch einen Silberspiegel ersetzte, bei dem eine stärkere und für verschiedene Strahlengattungen gleichmässigere Reflexion erwartet werden konnte, blieb die regelmässige Reflexion vollkommen aus.

Dass übrigens der Stahlspiegel auch für ziemlich weit im Ultraviolett liegende Strahlen noch ein hinreichendes Reflexionsvermögen besass, lehrten Versuche, wo die zur Erzeugung der Sekundärstrahlen dienende Bleiplatte durch eine rauh geschliffene Flussspathplatte ersetzt wurde. Die von dieser unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen ausgehenden Strahlen, deren Maximum nach Hrn. WINKELMANN bei 219 $\mu\mu$ liegt, lieferten ein kräftiges regulär reflektirtes Bild.

[1]) Ich vermeide hier den Ausdruck Reflexion.

Die bisher mitgetheilten Beobachtungen machen es bereits ausserordentlich unwahrscheinlich, dass die von der Luft stark absorbirten Sekundärstrahlen ultraviolettes Licht sind. Vielmehr weist die Erzeugung einer *difusen* „tertiären" Strahlung auf eine Verwandschaft der Sekundärstrahlen mit Kathoden- oder Röntgenstrahlen hin.

5. Zur richtigen Deutung der untersuchten Strahlen führte eine genauere Betrachtung der oberhalb des magnetischen Stahlspiegels angebrachten Platten.

Obwohl nämlich beide Spalte gerade waren, zeigte das Bild — falls im Vakuum experimentirt war — in der Nähe der dem Spiegel entsprechenden Unterbrechungsstelle eine Krümmung in dem Sinne, als ob *Kathodenstrahlen* an dem magnetischen Spiegel vorbeigegangen wären.

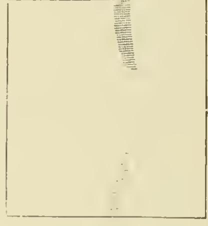


Fig. 3.

Diese Krümmung konnte *nicht* durch die *geometrischen* Verhältnisse bedingt sein, denn sie fehlte bei Anwendung des Silberspiegels und in den mit WINKELMANN'schen Flussspathstrahlen erhaltenen Bildern, ebenso in Aufnahmen mit gewöhnlichem Licht in einem gleich gestalteten Apparat, ferner erfolgte die Krümmung nach der anderen Seite, als unter Festhaltung der äusseren Form der Anordnung die Pole des Magnetspiegels vertauscht wurden.

Die Krümmung blieb trotz des Stahlspiegels auch aus, wenn die Sekundärstrahlen unter Atmosphärendruck erzeugt waren, wie durch mehrfache übereinstimmende Versuche festgestellt wurde.

Die Verhältnisse traten noch klarer hervor, als statt des magnetischen Stahlspiegels ein kleiner kräftiger Hufeisenmagnet verwandt wurde (Länge 29 mm., Breite der Schenkel 5 mm., Dicke 2,8 mm. freie Öffnung zwischen den Schenkeln 12,5 mm.).

Mit Bleistreifen und Klebwachs wurde der Magnet so auf der oberen Bleiplatte befestigt, dass seine Oberkante sich etwa 20 mm. über derselben befand und die Sekundärstrahlen das starke Magnetfeld nahe den Enden der Schenkel durchsetzen mussten.

Die im Vakuum an einer Bleiplatte erzeugten Sekundärstrahlen zerfielen nunmehr in zwei ganz gesonderte Theile: es erschien zunächst — von nicht abgelenkten Strahlen herrührend — ein geradliniges Spaltbild mit zwei den Magnetschenkeln entsprechenden Unterbrechungen, sodann — kathodisch abgelenkt — zwei gekrümmte Schweife ausser-

halb der Magnetschenkel und zwischen ihnen auf der andern Seite ein etwas verwaschener Fleck.

Die abgelenkten Theile waren verbreitert, somit waren die kathodenstrahlartigen Gebilde nicht homogen. Der mittlere Fleck konnte etwa von 8 bis 13 mm., gerechnet von der Mitte des nicht abgelenkten, 2 mm. breiten Bildes unterschieden werden.

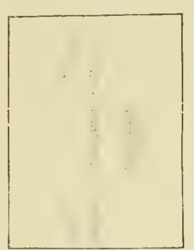


Fig. 4.

An Platin liessen sich die kathodischen Sekundärstrahlen in noch grösserer Stärke gewinnen, bei Kupfer waren sie sehr schwach, bei Aluminium und Papier nicht nachweisbar.

Befand sich Luft von Atmosphärendruck im Apparat, so lieferten Blei und Kupfer nur den nicht abgelenkten Theil des Bildes.

6. Es erhebt sich nun die Frage nach dem Ursprung der ablenkbaren Strahlen

Man könnte zunächst vermuthen, dass die schnell verlaufenden *elektrischen Vorgänge der Röntgenröhre* im Innern des evakuirten Apparates hinreichend starke Potentialdifferenzen erzeugten, um hier schwache Kathodenstrahlen entstehen zu lassen, welche dann von der Bleiplatte (oder sonstigen Platte) reflektirt würden.

So hohe Potentialdifferenzen sind aber unwahrscheinlich, da der Apparat aus Messing (mit Aluminiumfenster zum Eintritt der Röntgen-strahlen) bestand und noch von starken Bleihüllen umgeben war.

Indessen hielt ich direkte Kontrolversuche nicht für überflüssig.

Um den Apparat elektrischen Einwirkungen zu entziehen, benutzte ich zuerst einen etwa zu einem Viertelkreise gebogenen Schirm aus Zinkblech von 60 cm. Breite, 45 cm. Höhe und 1 mm. Dicke mit einem Aluminiumfenster, welches guten metallischen Kontakt mit dem Zink hatte. Der Schirm wurde sorgfältig zur Erde abgeleitet.

Drei Versuche, von denen einer mit dem Stahlspiegel, zwei mit dem Hufeisenmagnet angestellt waren, liessen die oben beschriebenen Erscheinungen deutlich erkennen.

Eine noch vollständigere, wohl als absolut zu betrachtende elektrische Schirmung wurde durch einen geerdeten Eisenkasten mit Aluminiumfenster erreicht, durch dessen Hinterwand die Verbindung des Apparats mit der Quecksilberluftpumpe isolirt (vermittelst eines eingeleg-

ten Glasrohrs) hindurchgeführt war. In drei Versuchen (Hufeisen) traten wieder die kathodisch abgelenkten Sekundärstrahlen auf.

Anderseits konnte nicht die Spur einer Einwirkung auf die photographische Platte entdeckt werden, nachdem eine geraume Zeit lange Funken des Induktoriums oder eines TESLA-Apparates dicht vor dem Eisenkasten oder gar auf denselben übergesprungen waren. Ebenso wenig wirkten Induktionsfunken vor dem nur mit seinem Bleihüllen versehenen Apparat.

7. Hienach bleiben nur zwei Möglichkeiten zu erörtern.

Entweder durchsetzen an der Antikathode reflektirte *Kathodenstrahlen* (nach Art der durch Aluminiumfolie austretenden „LENARD-Strahlen") das Glas der Röntgenröhre, treten durch das Aluminiumfenster und werden an der Bleiplatte z. Th. als Kathodenstrahlen reflektirt, z. Th. in Röntgenstrahlen verwandelt.

Oder die einfallenden *Röntgenstrahlen* werden (abgesehen von dem absorbirten Betrag) theilweise in nicht ablenkbare, theilweise in ablenkbare Sekundärstrahlen umgesetzt.

In beiden Fällen — besonders im zweiten — können die beobachteten Erscheinungen wohl einiges Interesse beanspruchen.

Gegen die erste Annahme spricht zunächst, dass nach allen bisherigen Beobachtungen Kathodenstrahlen Glas von der bei Röntgenröhren erforderlichen Stärke nicht zu durchdringen vermögen.

Ferner sollte man dann eine umso grössere Intensität der ablenkbaren Sekundärstrahlen erwarten, je „härter" die Röntgenröhre wird, da ja hiebei die durchdringende Kraft der Kathodenstrahlen wachsen müsste. Dies war aber durchaus nicht der Fall, vielmehr waren zu harte Röhren entschieden ungünstig.

Aus früherer Zeit, besass ich noch eine cylindrische Röhre, bei welcher als Antikathode der mit Jodrubidium bedeckte Boden selbst diente.

Zwei mit dieser Röhre aufgenommene Photogramme zeigten überhaupt nur eine schwache Wirkung, ferner waren die abgelenkten Sekundärstrahlen auch *relativ* zu den nicht abgelenkten keineswegs stärker als bei den modernen Röntgenröhren. Unter der ersten Voraussetzung hätte man dies vermuthen müssen, da bei der Cylinderröhre die Kathodenstrahlen die Glaswand direkt und nicht erst nach Reflexion an der Antikathode treffen.

Ich habe viele Mühe auf die unmittelbare Prüfung der Frage ver-

wendet, ob sich in dem von der Röntgenröhre ausgehenden Strahlenbündel unter analogen Umständen wie bei den Hauptbeobachtungen Kathodenstrahlen nachweisen lassen.

Bei einem Theile der Versuche wurde der Fig. 1 und 2 dargestellte alte Apparat benutzt [1]), später ein anderer von parallelepipedischer Form mit Aluminiumfenster an der Schmalseite, dessen freie Länge im Innern 18 cm. betrug.

Ich habe die Weglänge der Strahlen sowie die magnetische Feldstärke (durch Benutzung verschiedener Magnete) in weiten Grenzen abgeändert, ohne jemals eine Spur von kathodisch abgelenkten Strahlen im direkten Bündel auffinden zu können.

Von den vielfachen Versuchen will ich nur einen anführen, den ich noch nachträglich vor kurzer Zeit angestellt habe.

Die Antikathode stand 12 cm., die Glaswand 4,5 cm von dem Aluminiumfenster des zweiten (übrigens gut evakuirten) Apparates ab. Innen folgten aufeinander zwei Bleiplatten mit Spalten von 0,1 cm. Breite in einer Entfernung von 3,4 cm., dann — Nordpol oben — 4 Hufeisenmagnete (Länge 4 cm., freier Raum zwischen den 0,6 × 0,6 cm. messenden Schenkeln 0,8 cm.) 1,4 bis 6,5 cm. von dem zweiten Spalt reichend, weiter, das halbe Spaltbild verdeckend [2]), eine Bleiplatte mit vertikalem Rand in 7,3 cm. Abstand, endlich die photographische Platte in 10,7 cm. vom zweiten Spalt.

Das Magnetfeld der fertigen Zusammenstellung wurde ermittelt durch Herausziehen eines winzigen Röllchens (10 Windungen von 0,55 cm. Durchmesser, Windungsfläche $f = 2{,}39$ qcm.), welches mit einem empfindlichen Galvanometer verbunden war. Ausserhalb der Magnete fiel das Feld schnell ab; zwischen den Schenkeln der Magnete wurde gefunden der Ausschlag 30,1 — 30,4 — 32,2 — 26,5, in den Räumen zwischen den Magneten 22,6 — 20,4 — 21,7 Skalentheile. Wahrscheinlich wird die Wirkung des Feldes etwas unterschätzt, wenn man die Theile ausserhalb der Magnete vernachlässigt und für die von den Magneten eingenommene Strecke (1,4 — 6,5 cm. vom zweiten Spalt) den Mittelwerth der Ablenkungen ansetzt (26,3 Skalentheile).

[1]) Spalte, Magnete und photographische Platte kamen nun natürlich mit dem Aluminiumfenster in gleiche Höhe.

[2]) Die Seite, nach welcher Kathodenstrahlen zwischen den Magnetschenkeln abgelenkt würden, blieb frei.

Da der Widerstand des ganzen Stromkreises bei den Ablenkungsbeobachtungen 80 Ω war, und ein im Stromkreis befindlicher Erdinductor (Windungsfläche $3{,}26 \cdot 10^4$ qcm.) mit der 0,427 Gauss [1]) betragenden Vertikalkomponente nach Vermehrung des Widerstandes auf 1080 Ω bei einmaligem Umlegen den Ausschlag 122,4 Skth. gab, so berechnet sich das zu 26,3 Skth. gehörige Feld zu $26{,}3 \cdot 7{,}03 = 185$ Gauss.

Für den vorliegenden Zweck kann man die zu erwartende Ablenkung der Kathodenstrahlen s mit genügender Annäherung berechnen nach der Formel [2]).

$$s = \frac{1}{v} \frac{\varepsilon}{\mu} \int_0^l d\lambda \int_0^\lambda \mathfrak{H} d\lambda,$$

wo v die Geschwindigkeit der fortgeschleuderten negativ geladenen Theilchen, μ die Masse in Gramm und ε die Ladung in elektromagnetischen Einheiten für ein Theilchen, $\mathfrak{H}$ das Magnetfeld in Gauss bedeutet.

Besitzt nun $\mathfrak{H}$ auf der Strecke λ_1 (hier 5,1 cm.) einen konstanten Werth (185 Gauss), dann auf $\lambda_2 - \lambda_1$ (= 4,2 cm.) den Werth Null, so wird das Doppelintegral

$$\mathfrak{H} \lambda_1 \left(\lambda_2 - \frac{\lambda_1}{2}\right) = 6373.$$

Wollte man nun selbst für $\frac{\varepsilon}{\mu}$ einen der kleinsten Werthe z. B. den von Lenard gefundenen $6{,}4 \cdot 10^6$, für v einen sicher zu grossen Werth, z. B. den wohl nie erreichten der Lichtgeschwindigkeit $v = 3{,}10^{10}$ cm./sec. einsetzen, so fände man

$$s = 1{,}4 \text{ cm.}$$

Auf der Photographie sind nun nicht nur die zwischen den Magnetschenkeln durchgegangenen Strahlen sichtbar, sondern auch die über

---

[1]) 1 Gauss ist die Einheit des Magnetfeldes im C. G. S.-System.

[2]) Vgl. z. B. Lenard, Wied. Ann. 64, p. 279, 1898.

und unter denselben, welche entgegengesetzt abgelenkt sein müssten. Die drei Theile zeigen keine merkbare Verschiebung gegeneinander, während 0,03 cm. schon recht kenntlich gewesen wären.

Wollte man also Kathodenstrahlen als vorhanden annehmen, so müsste man ihnen Werthe von v oder ε/μ beilegen, welche nach unseren bisherigen Erfahrungen ganz unwahrscheinlich sind [1]).

Es ist also zu schliessen, dass die magnetisch ablenkbaren Sekundärstrahlen durch die einfallenden *Röntgen*strahlen erzeugt sind.

8. Die Versuche sind, abgesehen von kleinen Ergänzungen, in der Zeit von Juli 1899 bis Januar 1900 (die entscheidenden Anfang Oktober) angestellt. Die Ergebnisse habe ich am 20 Januar in der hiesigen Naturforschenden Gesellschaft vorgetragen, worüber ein knapper Bericht in den Schriften derselben erschienen ist.

Herr SAGNAC, den ich brieflich von meinen Resultaten in Kenntniss gesetzt hatte, theilte mir mit, dass er schon früher die Vermuthung geäussert habe, die stark absorbirbaren Sekundärstrahlen seien durch den Magnet ablenkbar [2]). Ich kannte diese Aeusserung nicht.

Auch von den nahe gleichzeitigen Arbeiten des Herrn LENARD über Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht [3]) erhielt ich erst aus den Annalen der Physik Kenntniss.

9. Der Schluss, dass die ablenkbaren Sekundärstrahlen erst durch die *Röntgen*strahlen an den Schwermetallen hervorgerufen werden, hat inzwischen eine willkommene Bestätigung gefunden durch anderweitige Versuche der Herren CURIE und SAGNAC [4]).

Während sie nämlich eine von der direkten Strahlung der Röntgenröhre transportirte negative Ladung nicht nachweisen konnten, gelang dies bei den Sekundärstrahlen der Schwermetalle. Die negative Ladung der Letzteren, welche ihre Ablenkbarkeit bedingt, war also nicht schon von der Röntgenröhre her mitgebracht.

10. Es wäre von Interesse, für die ablenkbaren Sekundärstrahlen (unter Voraussetzung der Emissionshypothese) die Geschwindigkeit v

---

[1]) Ich erinnere daran, das auch Versuche mit *schwächeren* Feldern gemacht sind.

[2]) SAGNAC, Éclairage électrique 12 März 1898.

[3]) LENARD, Wiener Sitzungsber. 19 Okt. 1899 und Drude's Annalen 2, p. 359, 1900.

[4]) CURIE et SAGNAC, Comptes rendus T. 130 p. 1013, 9 April 1900.

der fortgeschleuderten Körperchen und das Verhältniss ihrer Masse zur Ladung (ε/μ) zu bestimmen. Hiezu fehlt einstweilen noch eine Beobachtung (z. B. der Ablenkung im elektrischen Feld), indessen kann man von der Thatsache ausgehen, dass die bisher gefundenen Werthe von ε/μ nicht zu stark von einander abweichen, und so wenigstens zu einer vorläufigen Orientirung über v gelangen.

Das Feld des kleinen, zur Ablenkung der Sekundärstrahlen benutzten Hufeisenmagneten bestimmte ich vermittelst des schon erwähnten Röllchens. Die Ausschläge liessen sich für die erste wesentlich in Betracht kommende Strecke leidlich durch die lineare Formel

$$11{,}24 - 7{,}32\,\lambda$$

darstellen, wie folgendes Täfelchen zeigt

Abstand von Magnetmitte λ (cm.)	0,00	0,44	1,01	1,44
Ausschlag beobachtet	11,40	8,03	3,22	1,14
berechnet	11,24	8,02	3,85	0,71

Nach den ebenfalls schon mitgetheilten Hülfsmessungen folgt für das Feld (durch Multiplication mit 7,03) in Gauss $A - B\lambda = 79{,}0 - 51{,}41\,\lambda$.

Nehme ich nun das Feld für die ersten 1,54 cm. [1]) beiderseits vom Magnet obiger Formel entsprechend, weiter entfernt aber $= 0$ an, so ergiebt sich, wenn $\Lambda = 3{,}00$ cm. den Abstand der Magnetmitte von der photographischen Platte bedeutet, das Doppelintegral der LENARD schen Formel als

$$\frac{A^2}{B}\,\Lambda = 364.$$

Bezeichnet s die Ablenkung (von 0,8 bis 1,3 cm. reichend), so folgt die Geschwindigkeit

$$v = \frac{\varepsilon}{\mu}\,\frac{364}{s},$$

also für

---

[1]) Für $\lambda = 1{,}54$ cm. liefert die Formel den Werth 0.

$\varepsilon/\mu =$	$6,4 \cdot 10^6$ [1]	$11,6 \cdot 10^6$ [2]	$18,65 \cdot 10^6$ [3]
v (cm/sec) $=$	$2,9 \cdot 10^9$ bis $1,8 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^9$ $3,3 \cdot 10^9$	$8,\ 5 \cdot 10^9$ $5,\ 2 \cdot 10^9$

Herr LENARD bestimmt (l. c. p. 373) für die durch ultraviolettes Licht (ohne befördernde negative Ladung der getroffenen Platte) erhaltenen Kathodenstrahlen die Geschwindigkeit zu 10^8 cm/sec. Im Vergleich damit erscheinen die von mir gefundenen Werthe sehr hoch; sie sind von der Grössenordnung wie bei Herrn LENARD unter Anwendung von 607 bis 12600 Volt.

11. Während gegenwärtig für die Kathodenstrahlen ziemlich allgemein angenommen wird, dass sie von ausgeschleuderten negativen Theilchen gebildet werden, haben sich die Anschauungen über die Röntgenstrahlen noch nicht in gleicher Weise geklärt.

Man hat auch hier ausgeschleuderte Theilchen annehmen wollen; in diesem Falle dürften sie aber nach den Versuchen von CURIE und SAGNAC (l. c.) keine merkliche elektrische Ladung führen, was man freilich schon aus dem Fehlen der magnetischen Ablenkung schliessen konnte, falls man nicht ausserordentlich hohe Geschwindigkeiten zulassen wollte.

Andererseits hat man die Röntgenstrahlen als stossartige Impulse des Aethers aufgefasst, und Herr SOMMERFELD [4]) hat aus den Beugungsversuchen von Hrn. HAGA und WIND die „Impulsbreite" bestimmt [5]).

Ich muss bekennen, dass mir anfangs für die Deutung meiner Versuchergebnisse die Emissionstheorie geeigneter schien, da man hier wenigstens für die Geschwindigkeiten, wenn auch nicht für die Ladungen der Sekundärstrahlen einen Grund einsieht; nachdem aber Hr. LENARD auch mit Licht Kathodenstrahlen erzeugt hat, und bei diesem doch an eine Emissionshypothese nicht zu denken ist, ist kein Grund

[1]) LENARD, Wied. Ann. 64, p. 287, 1898.
[2]) LENARD, Drude's Ann. 2, p. 368, 1900.
[3]) SIMON, Wied. Ann. 69, p. 609, 1899.
[4]) SOMMERFELD, Phys. Zeitschrift 2, p. 55, 1900.
[5]) Hr. QUINCKE will *beides* annehmen. cf. Phys. Zeitschrift. 2, p. 89. 1900.

vorhanden, aus meinen Versuchen einen Einwand gegen die Aetherimpulstheorie der Röntgenstrahlen herzunehmen.

Dass durch die Röntgenstrahlen den negativen Theilchen eine so hohe Geschwindigkeit ertheilt wird, hängt vielleicht mit der grossen Heftigkeit der Impulse und ihrer dem ultravioletten Licht wohl überlegenen Energie zusammen.

Halle a. S., 22 Nov. 1900.

UEBER DAS FELD LANGSAM BEWEGTER ELECTRONEN

VON

C. H. WIND.

1. Einleitung.

Die schönen Theorien, welche es mehreren Forschern, vor Allen aber Herrn Lorentz, gelungen ist auf die Hypothese der Electricitätsleitung durch Ionen oder Electronen aufzubauen, und die glänzenden Bestätigungen, welche diese Hypothese in den letzten Jahren von experimenteller Seite erhalten hat, dringen mehr und mehr eine seit Maxwell viel gepflegte, sich auf das Wesen des Leitungsstroms beziehende Vorstellung in den Hintergrund. Das Bild eines leitenden Körpers als eines Raumteiles, worin das als Bild der Electricität gedachte Continuum frei beweglich oder wenigstens frei von der Wirkung gewisser elastischer Kräfte ist, wird man am besten künftig *nur in zweiter Linie* heranführen. Und statt dessen wird man sich einen leitenden Körper als einen Raumteil vorstellen, worin eine grosse Anzahl Electronen, im Besitze einer nicht durch elastische Widerstände beschränkte Beweglichkeit, vorhanden sind.

Für den Unterricht bietet die Electronenhypothese erhebliche Vorteile, u. A. diesen sehr wichtigen, dass sie als ganz naturgemäss erscheinen lässt die Auffassung und Behandlung der zur Wahrnehmung gelangenden Feldwirkungen als durch Superposition der Feldwirkungen einzelner elementarer Gebilde entstanden. [1])

[1]) Zwar wurde auch bisher diese Auffassung vielfach angewandt bei der mathematischen Behandlung der Probleme nach der Maxwell'schen Theorie; aber es erkannte ihr diese Theorie nur einen *mathematischen* Sinn und eine

Die Elementargesetze (das electrische, das electromagnetische und das electrodynamische) erhalten durch die Electronenhypothese einen physikalischen Sinn und werden gleichzeitig einer vollständig bestimmten Formulirung fähig, wo ohne solche Hypothese die MAXWELL'sche Theorie sie teilweise unbestimmt lassen muss.

In der vorliegenden Arbeit bildet die Herleitung der electromagnetischen und electrodynamischen Elementargesetze einen Teil einer zusammenfassenden Discussion der Eigenschaften des Feldes eines oder mehrerer, i. A. bewegter, Electronen. Da ich mich bei dieser Discussion auf einem schon vielfach bearbeiteten Gebiete bewege — ich nenne nur J. J. THOMSON, der schon in 1881, und O. HEAVISIDE, der in 1888 ähnliches unternommen hat — werden die Resultate, zu denen ich komme, rechnerisch wenig Neues enthalten; die fundamentelle Bedeutung aber, welche das ebengenannte Wirkungsfeld durch die neueren Anschauungen gewonnen, durfte zu Gunsten einer etwas detaillirten Behandlung desselben sprechen.

Beiläufig erlaube ich mir, hier die Aufmerksamkeit der Physiker hinzulenken auf die, freilich auch in MAXWELL's Werken vorkommende, Zweideutigkeit, welche noch bei manchen Autoren dem Gebrauch des Wortes „Electrizität" anhaftet. Diese gebrauchen es als gleichbedeutend mit „electrischer Ladung"; sie sollten dann aber nicht gelegentlich auch von einer „Verschiebung der Electrizität" im Vacuum reden, sondern viel mehr für das Continuum, welches man als überall im Raume vorhanden annimmt und dessen Bewegung den electrischen Verschiebungsstrom (und nach den bisherigen Vorstellungen den Leitungsstrom) constituirt, einen neuen Namen ersinnen. Bequemer aber scheint es mir, in Anschluss an die LORENTZ'sche Bezeichnungsweise, mit dem Namen „Electrizität" immer *jenes Continuum* zu bezeichnen

immerhin beschränkte Anwendbarkeit, keineswegs eine physikalische Bedeutung, zu; und dieses wird gewiss der schnellen Einführung der MAXWELL'schen Anschauungen, namentlich bei dem elementaren Unterricht, hindernd im Wege gestanden haben.

Erhält nun in dieser Beziehung die Electrizitätstheorie durch die Hinzunahme der Electronenhypothese wieder eine grössere Ähnlichkeit mit den frühern, vor-MAXWELL'schen, Anschauungen, so ist doch der Atavismus nicht sehr weitgehend; bleibt es doch jetzt immer unumgänglich, dann wenigstens die Elementargesetze durch reine Feldwirkung zu erklären, und behalten auch die von MAXWELL herkömmlichen Begriffe der dielectrischen Verschiebung und deren zeitlicher Änderung, des Verschiebungsstromes, ihre volle Bedeutung bei.

und die etwa an Electronen gebundene) *Divergenz der dielectrischen Verschiebung* ausschliesslich als „electrische Ladungsdichte" anzusprechen; und es wäre, namentlich in paedagogischer Beziehung, gewiss wünschenswert, dass diese Beziehungsweise allgemein angenommen würde.

Was die Symbole für die in Frage kommenden Vectorgrössen und Vectoroperationen betrifft, folge ich der Hauptsache nach dem Beispiel vom Hrn. LORENTZ.

---

2. Ein Electron. Ladungsverteilung und electrisches Feld.

Ein positives Electron stellt man sich am einfachsten vor als eine an sich unveränderlich existirende, bewegliche und für den Aether mit seinen Störungszuständen durchdringliche Divergenzstelle der dielectrischen Verschiebung; das zum Electron gehörige Raumintegral der Divergenz ist die Ladung des Electrons, letztere wird also auch gemessen durch das nach aussen genommene Flächenintegral der dielectrischen Verschiebung über irgend eine geschlossene Fläche, welche das Electron vollständig, sonst aber keine Divergenzstellen, einschliesst.

Ob man dem Electron eine gravitirende Masse beizulegen hat, ist zur Zeit noch unentschieden, ein Volum kann man ihm aber bekanntlich nicht absprechen. Eine erste Frage ist nun, in welcher Weise man sich die Ladung in dem Electron verteilt zu denken hat.

Man macht oft die Voraussetzung dass die Ladung sich auf der Oberfläche des Electrons angehäuft befindet. Welche Gründe könnte man aber zu dieser Annahme heranziehen? Soll man etwa jetzt, abweichend von der soeben an die Spitze gestellte Hypothese über das Wesen eines Electrons, sich dieses Gebilde vorstellen als einen Raumteil, mit einem Ueberschuss von „frei beweglicher" Electrizität behaftet, und in dieser Weise also einem Bilde, welches, wie in der Einleitung gesagt, sonst bei unsern Grundvorstellungen ausgedient hätte wieder eine erste Stelle einräumen? Oder soll man sich das Electron denken als einen geladenen Leiter im *heutigen* Sinne und also sich eine grosse Anzahl noch viel kleinerer geladener Gebilde nahe der Oberfläche in demselben angehäuft denken? Letztere Auffassung, wobei das Electron schon sofort aufhören würde ein elementares Gebilde zu sein, wird man sich nur gefallen zu lassen brauchen, wenn sie zur Erklärung irgend wel-

39*

cher Erscheinungen spezielle Dienste zu leisten verspricht, was — soviel mir bekannt ist — nicht der Fall ist. Man sieht, dass weder die eine, noch die andere Vorstellungsweise etwas Zwingendes hat und dass mithin die Annahme der Ladungsanhäufung an der Oberfläche wohl als rein willkürlich gelten müsste, wenn man sich nicht die Vorliebe zu dieser Annahme, jeder andern gegenüber, historisch erklären könnte.

Ein Grund aber spricht entschieden *gegen* eine reine Oberflächenverteilung der Ladung; es würde nämlich in den Punkten der Oberfläche eines bewegten Electrons der electrische Strom einen unendlichen Wert besitzen. So wird man also dazu geführt, vielmehr an eine Oberflächenschicht von endlicher, sei es denn auch geringer, Dicke zu denken. Dass die Dicke *gering* sei, wäre dann aber wieder eine ganz unbegründete Spezialisirung der Annahme; und so werden wir dann schliesslich die Voraussetzung einer Verteilung der Ladung in einer Schicht beliebiger Dicke, als mehr allgemein, vorziehen.

Am allgemeinsten wäre wohl die Annahme, dass die Ladung über einen Raumteil von beliebiger Gestalt in beliebiger Weise verteilt wäre; sie würde aber zu etwas complizirten Rechnungen führen, und ich habe es daher vorgezogen, die Annahme über die Ladungsverteilung im Electron soweit zu spezialisiren dass ich voraussetze dass das Electron eine über sein ganzes Volum gleichmässig geladene Kugelschale (Fall I) ist. Die Vergleichung der für die beiden extremen Fälle einer sehr dünnen Kugelschale (II) und einer vollständig ausgefüllten Kugel (III), welche beide dem allgemeineren Fall I untergeordnet werden können, zu erhaltenden Ergebnisse wird uns auch ohne weitere Rechnung schon gestatten eine Vermutung aufzustellen über etwaige Einflüsse, welche anderen Arten der Ladungsverteilung zugeschrieben werden könnten.

Ich gehe jetzt von der Annahme I aus, betrachte aber immer sofort den Einfluss der Speziellannahmen II und III, nenne den äussern und innern Radius der geladenen Kugelschale bezw. a und b, ihre Differenz l, die positive oder negative Totalladung des Electrons ε, die überall in der Kugelschale vorhandene Ladungsdichte aber, d. h. den Divergenzwert der dielectrischen Verschiebung, δ, die Dielectrizitätsconstante (Permittanz) im Aussenraume K_1, in der Kugelschale K_0.

Nennt man dann den vom Mittelpunkte des Electrons nach einem Punkt des Feldes gezogenen Radiusvector $\mathfrak{r}$ und dessen Tensor und Einheitsvector bezw. r und $\mathfrak{r}_1$, so hat man für die dielectrische Verschiebung:

im Aussenraume $\mathfrak{d} = \frac{\varepsilon}{4\pi r^2} \mathfrak{r}_1$, ... (1)

$$\text{in der Kugelschale} \left\{ \begin{array}{ll} \text{(I)} & \mathfrak{d} = \frac{1}{3} \delta \left(1 - \frac{b^3}{r^3}\right) \mathfrak{r} \\ \text{(II)} & \mathfrak{d} = \frac{\varepsilon}{4\pi a^2} \frac{r - b}{l} \mathfrak{r}_1 \\ \text{(III)} & \mathfrak{d} = \frac{\varepsilon}{4\pi a^3} \mathfrak{r} = \frac{1}{3} \delta \mathfrak{r} \end{array} \right\}, \qquad (2)$$

im Hohlraume $\mathfrak{d} = 0$.

Die electrische Kraft ergiebt sich durch Multiplication mit $\frac{4\pi}{K}$, bezw. $\frac{4\pi}{K_0}$.

Für die electrische Feldenergie findet man, durch Integration von $\frac{2K}{\pi} \mathfrak{d}^2 \, dv$,

im Aussenraume $P' = \frac{\varepsilon^2}{2Ka}$, ... (3)

$$\text{in der Kugelschale} \left\{ \begin{array}{ll} \text{(I)} & P'' = \frac{8\pi^2 \delta^2}{15 K_0 a} (a - b)^3 (a^3 + 3a^2 b + 6ab^2 + 5b^3) \\ \text{(II)} & P'' = \frac{\varepsilon}{2K_0 a} \cdot \frac{l}{3a} \\ \text{(III)} & P'' = \frac{\varepsilon}{2K_0 a} \cdot \frac{1}{5} \end{array} \right\}, \qquad (4)$$

im Hohlraume $P''' = 0$.

Während also die Energie im Aussenraume bei den drei Annahmen die gleiche Funktion der Totalladung wird, verschwindet im Fall II die innere Energie gleichzeitig mit der Dicke l der Kugelschale, beträgt sie aber $\frac{1}{5}$ der äussern Energie im Fall III.

In welcher Weise die Energie im äusseren Felde verteilt ist, wird in der Fig. 1 einigermassen angegeben; das links oben vorgestellte Raumquadrant ist durch parallele Ebenen von jedesmal verdoppelter Entfernung zu einer beliebigen Aequatorialebene, das rechts oben vorgestellte

Raumquadrant durch concentrische Kugelflächen von jedesmal verdoppeltem Radius, in Zonen eingeteilt gedacht; die eingeschriebenen Zahlen

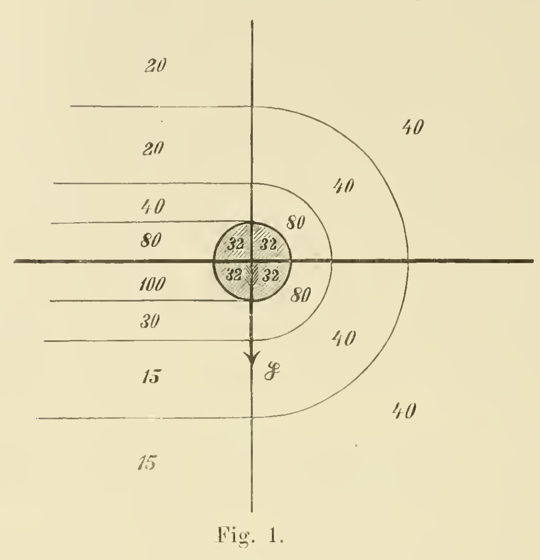


Fig. 1.

bezeichnen die in den einzelnen Zonen angehäuften Energiemengen, $\mathfrak{p}' = 160$ gesetzt, indem die Zahl 32 im vom Electron eingenommenen Teile des Quadrant sich nur auf den Fall III bezieht.

3. Ein langsam bewegtes Electron.

Das Stromfeld.

Wir erteilen jetzt dem Electron eine gegen die des Lichtes sehr geringe Geschwindigkeit $\mathfrak{p}$ und legen von einem rechtwinkligen Achsenkreuz die y-Achse in die Richtung von $\mathfrak{p}$. Es wird dann die Stromverteilung symmetrisch um die y-Achse sein und in jedem Punkt der Strom in die durch die y-Achse gebrachte Meridianebene fallen. Durch Differenzirung nach der Zeit berechnet man für die Componenten des Verschiebungsstromes in der xy-Ebene:

im Aussenraume
$$\left\{\begin{aligned} \dot{\mathfrak{d}}_x &= \frac{3\,\varepsilon\, x\, y}{4\,\pi\, r^5}\,\mathfrak{p} \\ \dot{\mathfrak{d}}_y &= \frac{\varepsilon\,(2\,y^2 - x^2)}{4\,\pi\, r^5}\,\mathfrak{p} \end{aligned}\right\}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$$\text{in der Kugelschale}\left\{\begin{array}{ll} \text{(I)} & \dot{\mathfrak{d}}_x = -\delta x y \frac{b^3}{r^5} p \\ & \dot{\mathfrak{d}}_y = -\frac{1}{3}\delta\left(1-\frac{b^3}{r^3}\right)p - \delta y^2 \frac{b^3}{r^3} p \\ \text{(II)} & \dot{\mathfrak{d}}_x = -\frac{\varepsilon x y}{4\pi a^4}\frac{p}{l} \\ & \dot{\mathfrak{d}}_y = -\frac{\varepsilon}{4\pi a^3}\left(\frac{r-b}{l}+\frac{y^2}{a l}\right)p \\ \text{(III)} & \dot{\mathfrak{d}}_x = 0 \\ & \dot{\mathfrak{d}}_y = -\frac{1}{3}\delta p \end{array}\right\}, \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

$$\text{im Hohlraume} \qquad \dot{\mathfrak{d}}_x = \dot{\mathfrak{d}}_y = 0.$$

Der Totalstrom $\mathfrak{C}$ enthält in der Kugelschale neben dem Verschiebungsstrom noch den Convectionsstrom $\mathfrak{c}$, dessen Componenten sind:

$$\text{in der Kugelschale}\left\{\begin{array}{ll} \text{(I)} & \mathfrak{c}_x = 0,\ \mathfrak{c}_y = \delta p \\ \text{(II)} & \mathfrak{c}_x = 0,\ \mathfrak{c}_y = \delta p = \frac{\varepsilon}{4\pi a^2}\frac{p}{l} \\ \text{(III)} & \mathfrak{c}_x = 0,\ \mathfrak{c}_y = \delta p \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Es tritt im Fall II sowohl beim Verschiebungsstrom wie beim Convectionsstrom das früher erwähnte Unendlichwerden bei verschwindendem l ein.

Behufs einer leichtern Vorstellung habe ich mir die Stromlinien des Feldes construirt. Für den Aussenraum wird ihre Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2y^2 - x^2}{3xy}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

woraus sich, nach Multiplication mit $3\, x^{-\frac{4}{3}}\, y\, dx$, durch Integration ergiebt:

$$(x^2+y^2)^3-k^2x^4=0 \text{ [1]}) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

In Fig. 3 sind einige Stromlinien gezeichnet; sie sind, soweit sie

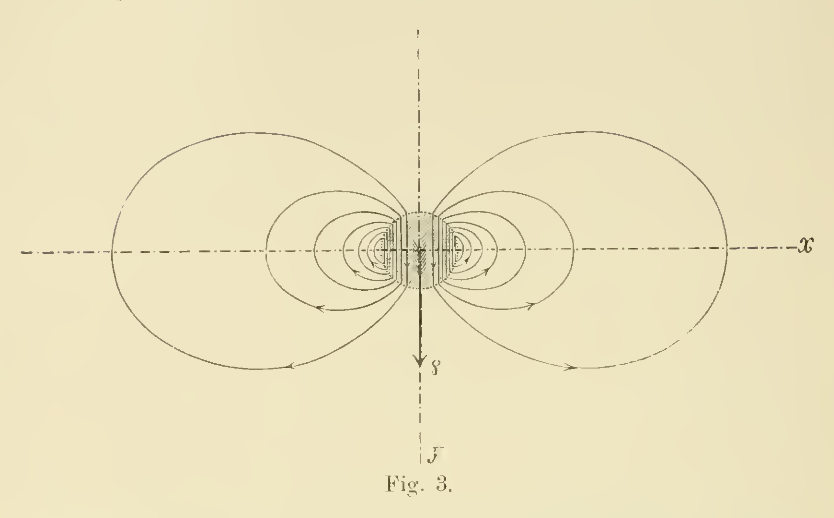
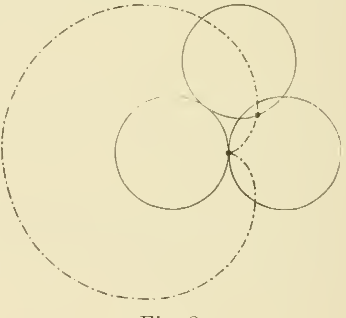


Fig. 3.

sich auf den Aussenraum beziehen, unter sich gleichförmig; ihr Para-

[1]) Hr. Prof. SCHOUTE machte mich freundlichst auf eine von BROCARD herrührende Erzeugungsweise dieser Curve aufmerksam.

Wenn von zwei gleichen, sich berührenden Kreisen der eine festgehalten wird und man den andern, ohne Gleitung, über den erstern fortrollen lässt, so beschreibt jeder Punkt des bewegten Kreises eine den Mathematikern auch durch andere Erzeugungsweisen wohlbekannte Curve, die *Cardioide*; dieselbe besitzt einen Rückkehrpunkt da, wo der erzeugende Punkt auf den festen Kreis fällt (Fig. 2).


Fig. 2.

Lasse nun eine Cardioide, indem sie immer mit einer festen Geraden in einem festen Punkte in Berührung bleibt, durch diesen Punkt hindurchschieben; die Curve (*Glissette*) welche dabei vom dem Rückkehrpunkt der Cardioide erzeugt wird, ist die hier in Frage stehende Curve sechsten Grades.

Eine einfache punktweise Construction der Curve ergiebt sich unmittelbar aus der Polgleichung:

$$r = k \cos^2 \varphi .$$

meter, die Integrationsconstante k, ist für jede Stromlinie die Strecke, welche sie zu jeder Seite des Ursprungs, auf der x-Achse einschliesst.

Denken wir uns in der Aequatorialebene (der xz-Ebene) einen Kreis mit dem Radius r um das Centrum des Electrons, so ist das Flächenintegral des Stroms über den ausserhalb dieses Kreises liegenden Teil der Aequatorialebene:

$$I = \int_r^\infty - \frac{\varepsilon p}{4 \pi x^3} 2 \pi x \, dx = - \frac{\varepsilon p}{2 r}.$$

Will man, dass bei Rotirung um die y-Achse die Stromlinien Revolutionsflächen erzeugen, welche den Raum in Stromröhren von gleicher Stärke einteilen, so müssen daher, wie es in der Fig. 3 der Fall ist, die umgekehrten Werte der Parameter der einzelnen Stromcurven eine arthmetische Reihe bilden.

Nur im Aussenraume haben die Stromlinien die durch Gl. (9) angegebene Gestalt. Der mathematisch sehr interessante in der nächsten Umgebung des Mittelpunktes befindliche Teil der durch diese Gleichung dargestellten Curven hat daher keinen physikalischen Sinn. An der Oberfläche des Electrons schliessen sich die Stromlinien dem inneren Stromliniensystem des Electrons an; lezteres ist im Falle III, worauf sich die Fig. 3 bezieht, ein System von zur y-Achse parallelen Geraden.

Durch die Figuren 1 und 3 wird es erst recht anschaulich, wie sehr nicht nur die electrische und, beim bewegten Electron, die magnetische Energie (s. w. u.), sondern auch, beim letztern, der electrische Strom praktisch auf ein ganz kleines Gebiet in der nächsten Umgebung des Electrons, mit Einschluss des eigenen Volums beschränkt ist.

---

4. Das magnetische Feld. Das electromagnetische Elementargesetz.

Indem aus Symmetriegründen hervorgeht dass die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ in jedem Punkte senkrecht zur Meridianebene gerichtet ist, findet man den Tensor dieser Vectorgrösse leicht durch Anwendung des ersten Maxwell'schen Gesetzes in der Form

$$\text{Randint.}^\circ \mathfrak{H} = 4 \pi \, \text{Flächenint.}^\circ \mathfrak{C}$$

auf den durch den Punkt gehenden Parallelkreis. Man findet so

im Aussenraume $$\mathfrak{H} = \frac{\varepsilon}{r^2}[\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{r}_1], \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

in der Kugelschale $$\left.\begin{array}{ll} \text{(I)} & \mathfrak{H} = \frac{4\pi\delta}{3}\left(1 - \frac{b^3}{r^3}\right)[\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{r}] \\ \text{(II)} & \mathfrak{H} = \frac{\varepsilon}{a^2}\,\frac{r-b}{l}\,.[\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{r}_1] \\ \text{(III)} & \mathfrak{H} = \frac{\varepsilon}{a^2}\,\frac{r}{a}\,.[\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{r}_1] \end{array}\right\}, \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

im Hohlraum $$\mathfrak{H} = 0\,.$$

Bemerkenswert ist es, dass nach diesen Gleichungen im ganzen Raume die magnetische Kraft auch durch folgenden Ausdruck vorgestellt werden kann

$$\mathfrak{H} = 4\pi[\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{d}], \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

worin nur Grössen vorkommen, welche sich auf den Zustand im betrachteten Punkte selber beziehen lassen; denn $\mathfrak{p}$ kann man auffassen als die Geschwindigkeit, womit der als dielectrische Verschiebung $\mathfrak{d}$ gekennzeichnete Zustand des Aethers sich an dieser Stelle im Aether verschiebt. Indem ich auf weitere Bemerkungen, welche sich an dieses Feldwirkungsgesetz (12) anknüpfen liessen, hier verzichten will, bemerke ich nur dass man aus demselben auf das erste MAXWELL'sche Gesetz zurückfällt, wenn man auf die Gleichung die Operation *Rot* vornimmt, dabei den bekannten Satz der Vector-Analysis [1])

$$Rot[\mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{B}] = \mathfrak{A}\;Div\,\mathfrak{B} - \mathfrak{B}\;Div\,\mathfrak{A} + (\mathfrak{B}\nabla)\,\mathfrak{A} - (\mathfrak{A}\nabla)\,\mathfrak{B}$$

anwendet und beachtet dass $\mathfrak{p}$ als dem Ort nach constant angenommen werden muss, mithin *Div* $\mathfrak{p}$ sowie $(\mathfrak{d}\nabla)\,\mathfrak{p}$ verschwindet. Man bekommt nämlich

$$Rot\,\mathfrak{H} = 4\pi\,(\delta\mathfrak{p} + \dot{\mathfrak{d}}).$$

Die Gleichung (10) ist der Ausdruck eines für den ganzen Aussenraum

[1]) FÖPPL, Einf. i. d. MAXW. Th., S. 64.

geltenden Elementargesetzes, dem wir jetzt nicht nur einen mathematischen, sondern auch einen physikalischen Sinn beilegen können; denn es könnte nach den electromagnetischen Grundgesetzen eine Bewegung eines Electrons im Vacuum ganz gut existiren.

Man kann sich abfragen ob nicht die Form des Elementargesetzes eine Modification erleiden würde, wenn über die Gestalt und die Ladungsverteilung der Electronen andere Annahmen als die unsrigen gemacht würden. Aus dem Obigen geht aber schon hervor dass die Form noch die gleiche bleiben wird, wenn angenommen wird dass im Electron die Raumdichte der Ladung nicht in einer Kugelschale von endlicher Dicke constant ist, sondern sich beliebig mit der Entfernung vom Centrum, allein auch *nur* mit dieser Entfernung, ändert. Dasselbe Elementargesetz wird sich wohl auch noch ergeben, wenn man statt der Kugelgestalt für das Electron die Gestalt eines einachsigen Ellipsoïds annimmt und alsdann die Bewegung in Richtung der Achse stattfinden lässt, es muss dann aber die Ladungsdichte auf jedem confocalen Ellipsoid im Electron constant sein. Bei sonstigen Annahmen in Bezug auf Gestalt und Ladungsverteilung wird das Elementargesetz in der nächsten Nähe des Electrons bedeutend, in grössern Entfernungen aber nur unerheblich modifizirt werden.

Aehnliches gilt für die weiterhin folgenden Elementargesetze.

5. Das Biot-Savart'sche Gesetz.

Aus dem Elementargesetze (10) lässt sich das Biot-Savart'sche Gesetz in der üblichen Gestalt leicht herleiten.

Betrachten wir einen kleinen cilindrischen Raumteil, dessen Achse nach Länge und Richtung durch $\mathfrak{s}$ bezeichnet sei und welcher eine sehr grosse Anzahl (positive und negative) bewegte Electronen enthalten möge. In grossen Entfernungen wird dann die magnetische Kraft in der Gleichung

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{r^2} \Sigma [\varepsilon \mathfrak{p} . \mathfrak{r}_1] = \frac{1}{r^2} [\Sigma \varepsilon \mathfrak{p} . \mathfrak{r}_1] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

ihren Ausdruck finden, wo die Summation über all die Electronen zu erstrecken ist.

Wenn der Cilinder ein Teil eines linearen oder nahezu linearen Stromleiters bildet, innerhalb dessen ein stationärer Zustand besteht, werden die Electronenbewegungen keine weitere Ladung der Oberfläche des Cilinders hervorrufen, d. h. es wird $\Sigma \varepsilon \mathfrak{p}$ gleichgerichtet sein mit $\mathfrak{s}$ und daher

$$\Sigma \varepsilon \mathfrak{p} = i \mathfrak{s} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

gesetzt werden können. Nun ist

$$i_\omega = \mathfrak{s}_1 \Sigma \mathfrak{p} \int_\omega \delta \, dx$$

der totale Convectionsstrom durch einen beliebigen Querschnitt ω des Cilinders (eine Grösse, welche nicht für alle Querschnitte den gleichen Wert hat). Für das sogenannte Convectionsstrommoment des Cilinders erhält man dann

$$\mathfrak{s}_1 \int_s i_\omega \, ds = \Sigma \mathfrak{p} \int_s \int_\omega \delta \, dx \, ds = \Sigma \mathfrak{p} \varepsilon .$$

Mithin kann i definirt werden als

$$i = \frac{1}{s} \int_s i_\omega \, ds \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

d. h. als was man den *mittleren Convectionsstrom* im Cilinder nennen kann.

Setzt man (14) in (13) ein, so kommt das Biot-Savart'sche Gesetz

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{r^2} [i \mathfrak{s} . \mathfrak{r}_1] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

heraus.

Wenn man zu dem in Hinsicht auf das in grössern Entfernungen erzeugte magnetische Feld offenbar vollständig durch sein Moment $i \mathfrak{s}$ characterisirten Convectionsstromteil die zugehörigen Verschiebungsströme hinzunimmt, hat man in Heaviside'schem Sinne ein „rationales" Stromelement. Bemerkung verdient es, dass man zur Berechnung des magnetischen Feldes ein Elementargesetz (10) oder (16) benutzen kann,

worin diese zugehörigen Verschiebungsströme gar keine Rolle spielen, wie übrigens auch schon HEAVISIDE hervorgehoben hat. (vgl. S. 623).

---

6. Die magnetische Energie.

Bezeichnet man mit μ die magnetische Permeabilität und integrirt den Ausdruck $\frac{\mu}{8\pi}\mathfrak{H}^2\,dv$ über die betreffenden Raumteile, so erhält man für den Wert der magnetischen Energie.

im Aussenraum
$$Q' = \frac{\mu\,\varepsilon^2 p^2}{3\,a}, \qquad (17)$$

in der Kugelschale
$$\left.\begin{aligned} &(I)\quad Q'' = \frac{16\,\pi^2\,\mu_0\,p^2\,\delta^2}{135\,a}\times\\ &\qquad\times(a-b)^3\,(a^3+3\,a^2b+6\,ab^2+5b^3)\\ &(II)\quad Q'' = \frac{\mu\,\varepsilon^2 p^2}{3\,a}\cdot\frac{l}{3a}\\ &(III)\quad Q'' = \frac{\mu\,\varepsilon^2 p^2}{3\,a}\cdot\frac{1}{5} \end{aligned}\right\}, \ldots (18)$$

im Hohlraum
$$Q''' = 0.$$

Bemerkenswert ist es, dass in jedem der betrachteten Raumteile ein gleiches Verhältniss zwischen der totalen magnetischen und der totalen electrischen Energie besteht, ein Zusammenhang, welcher übrigens in dem schon früher hervorgehobenen und in Gl. 12) zum Ausdruck gebrachten seinen Grund findet. Es gilt nämlich sowohl für den Aussenraum, wie für das Innere der Kugelschale

$$Q = \frac{2}{3}\,\mu\,K\,p^2\,P,$$

oder, wenn man für μK das umgekehrte Quadrat der Lichtgeschwindigkeit einführt,

$$Q = \frac{2}{3}\frac{p^2}{V^2}\,P.$$

Dennoch ist in den einzelnen Raumteilen die Verteilung der magnetischen Energie eine andere als die der electrischen. Es ist (für den Fall III) in der untern Hälfte der Fig. 1 die Verteilung der magnetische Energie über den ganzen Raum in gleicher Weise angegeben wie in der oberen Hälfte die der electrischen (Vgl. S. 614).

Aus den gefundenen Ausdrücken (17) und (18) für die magnetische Energie ergiebt sich für die *scheinbare Masse* des Electrons, falls diese durch

$$M = \frac{Q}{\frac{1}{2}\mathfrak{p}^2}$$

definirt wird, wo für Q der Totalbetrag der mit der Bewegung des Electrons verknüpften magnetischen Energie zu nehmen ist,

$$\text{im Fall II} \quad : \ \underline{M = \frac{2}{3}\frac{\mu\,\varepsilon^2}{a}\cdot\left(1 + \frac{l}{3\,a}\right)}$$

$$\text{im Fall III} : \ \underline{M = \frac{2}{3}\frac{\mu\,\varepsilon^2}{a}\cdot\frac{6}{5}}.$$

Auf die scheinbare Masse des Electrons macht sich also ein nicht unerheblicher Einfluss der Art der Ladungsverteilung im Electron geltend; hierauf ist Rücksicht zu nehmen, wo es sich handelt um die Frage, ob das Electron neben seiner scheinbaren auch noch eine irgendwie „wahre" Masse besitzt.

---

7. Zwei bewegte Electronen.

Falls zwei Electronen sich in einer Entfernung r bewegen, das eine mit einer Ladung ε_1 und einer Geschwindigkeit $\mathfrak{p}_1$, das andere mit einer Ladung ε_2 und einer Geschwindigkeit $\mathfrak{p}_2$, kann man für die gesamte electromagnetische Energie schreiben, mit leicht verständlicher Bezeichnungsweise:

$$E = P_1 + P_2 + P_{12} + Q_1 + Q_2 + Q_{12} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Eine Besprechung des Gliedes P_{12}, woraus sich das dem Coulomb'

schen entsprechende Elementargesetz ergeben würde, lasse ich hier bei Seiten.

Q_{12} lässt sich (Vgl. z. B. Föppl, l. c. § 108) schreiben:

$$Q_{12} = \mu \int_{Raum} \mathfrak{A}_1 \mathfrak{C}_2 \, dv, \qquad (20)$$

wo $\mathfrak{A}_1$ das zum ersten Electron gehörige Vectorpotential des electrischen Stromes und $\mathfrak{C}_2$ der zum zweiten Electron gehörige electrische Strom selber, beides zur Stelle des Volumelements dv, vorstellt. Wir zerlegen $\mathfrak{A}_1$ in einen Teil $\mathfrak{A}_1'$, zum Verschiebungsstrom, und einen Teil $\mathfrak{A}_1''$, zum Convectionsstrom gehörig. Nun verschwindet das Integral $\int \mathfrak{A}_1' \mathfrak{C}_2 \, dv$, wenn es über eine beliebige elementare Stromröhre, und daher auch wenn es über den ganzen Raum erstreckt wird, weil das Linienintegral einer wirbellosen Vectorgrösse über jede geschlossene Curve Null ist und eben das Vectorpotential $\mathfrak{A}_1'$ wirbellos über den Raum verbreitet ist. Es ist nämlich

$$Rot\, \mathfrak{A}_1' = Rot\, Pot\, \dot{\mathfrak{d}}_1 = Pot\, Rot\, \dot{\mathfrak{d}}_1 = Pot \frac{d}{dt} Rot\, \mathfrak{d}_1,$$

und zu jeder Zeit und an jeder Stelle

$$Rot\, \mathfrak{d}_1 = 0.$$

Beiläufig sei hier bemerkt dass mit dieser Wirbellosigkeit der Verteilung des Vectorpotentials $\mathfrak{A}_1'$ in voller Uebereinstimmung ist der einfache Ausdruck, welchen wir im Felde des einen Electrons für $\mathfrak{H}$ bekommen haben; es ist nämlich allgemein:

$$\mathfrak{H} = Rot\, \mathfrak{A}, \qquad (21)$$

also hier

$$\mathfrak{H} = Rot\, \mathfrak{A}' + Rot\, \mathfrak{A}'' = Rot\, \mathfrak{A}''.$$

Wir können also für $\mathfrak{H}$ einfach die Rotation des Vectorpotentials des Convectionsstroms nehmen (Vgl. S. 621).

Statt (20) haben wir jetzt

$$Q_{12} = \mu \int_{Raum} \mathfrak{A}_1'' \mathfrak{C}_2 \, dv \qquad (22)$$

Die Berechnung des Potentials des Convectionsstroms $\mathfrak{c}_1$ ergiebt

für den Aussenraum $$\mathfrak{A}_1'' = \frac{\varepsilon_1 \mathfrak{p}_1}{r}, \qquad (23)$$

in der Kugelschale $$\left\{\begin{array}{ll} \text{(I)} & \mathfrak{A}_1'' = \frac{2\pi\delta_1}{3} \mathfrak{p}_1 (3a_1^2 - r^2 - 2b_1^2) \\ \text{(II)} & \mathfrak{A}_1'' = \frac{\varepsilon_1 \mathfrak{p}_1}{a_1} \left(\frac{a_1 - r}{l_1} + \frac{r - b_1}{3 l_1}\right) \\ \text{(III)} & \mathfrak{A}_1'' = \frac{\varepsilon_1 \mathfrak{p}_1}{a_1} \frac{3a_1^2 - r^2}{2a_1} \end{array}\right\}, \qquad (24)$$

im Hohlraum $$\left\{\begin{array}{ll} \text{(I)} & \mathfrak{A}_1'' = 2\pi\delta_1 \mathfrak{p}_1 (a_1^2 - b_1^2) \\ \text{(II)} & \mathfrak{A}_1'' = \frac{\varepsilon_1 \mathfrak{p}_1}{a_1} \end{array}\right\} \qquad (25)$$

Wir werden also in das über den ganzen Raum zu erstreckende Integral von (22) den Wert $\frac{\varepsilon_1 \mathfrak{p}_1}{r}$ einsetzen dürfen, wenn wir gleichzeitig, zur Correction, das über die Kugelschale und den Hohlraum erstrekte entsprechende Integral mit der Differenz der Ausdrücke (24) (bezw. (25)) und (23) hinzufügen. Wenn man diese Correctionsglieder berechnet, kommt man so zu:

$$\begin{array}{l} \text{(II)} \ldots \\ \text{(III)} \ldots \end{array} \quad Q_{12} = \mu \varepsilon_1 \mathfrak{p}_1 \left(\int\limits_{Raum} \frac{\mathfrak{C}_2}{r} dv - \left\{\begin{array}{c} \frac{2}{3} \\ \frac{2}{5} \end{array}\right\} \pi a_1^2 \mathfrak{C}_{21} \right), \qquad (26)$$

wo in allen Punkten von ε_1 der Wert von $\mathfrak{C}_2$ demjenigen ($\mathfrak{C}_{21}$) im Centrum dieses Electrons gleichgesetzt ist und wo r die Entfernung des eben genannten Centrums zum Volumelement dv bezeichnet. Es ist also das Raumintegral in (26) einfach das Vectorpotential des Stromes $\mathfrak{C}_2$ im genannten Centrum; wir bezeichnen es mit $\mathfrak{A}_{21}$ und zerlegen es in einen ersten Teil $\mathfrak{A}_{21}'$, zum Verschiebungsstrom $\mathfrak{d}_{21}$, und einen zweiten Teil $\mathfrak{A}_{21}''$, zum Convectionsstrom gehörig. Es ist dann

$$\mathfrak{A}_{21}'' = \frac{\varepsilon_2 \mathfrak{p}_2}{r} \qquad (27)$$

und

$$\mathfrak{A}_{21}' = Pot_1 \dot{\mathfrak{d}}_2 = \frac{d}{dt} Pot_1 \mathfrak{d}_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

Ist $\mathfrak{r}_1$ (s. Fig. 4) der vom Centrum von ε_2 nach dem von ε_1 gerichtete Einheitsvector, so findet man leicht, u. A. auch Rücksicht darauf nehmend,

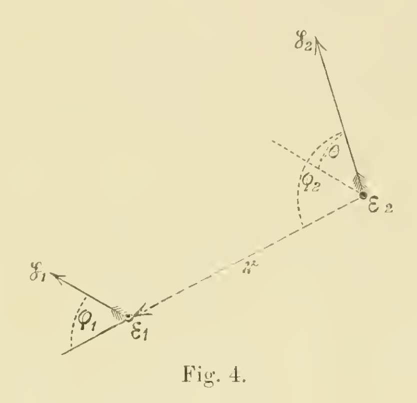


Fig. 4.

dass $\mathfrak{d}_2$ innerhalb und ausserhalb des Electrons ε_2 verschiedene Werte hat,

$$\begin{matrix}(\text{II}) \ldots\ldots\ldots \\ (\text{III}) \ldots\ldots\ldots\end{matrix} \quad Pot_1 \mathfrak{d}_2 = \frac{\varepsilon_2}{2}\left(\mathfrak{r}_1 - \begin{Bmatrix}\frac{1}{3}\\ \frac{1}{5}\end{Bmatrix} \frac{a_2^{\,2}}{r^2}\mathfrak{r}_1\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

Setzt man diesen Wert in (28) und den dadurch für $\mathfrak{A}_{21}'$ erhaltenen, um den von $\mathfrak{A}_{21}''$ vermehrt, für das Raumintegral in (26) ein, und ersetzt man dann noch in dieser letzteren Gleichung $\mathfrak{E}_{21}$ durch $\mathfrak{d}_{21} = \frac{d}{dt}\frac{\varepsilon_2}{4\pi r^2}\mathfrak{r}_1$, so erhält man schliesslich

$$\begin{matrix}(\text{II}) \ldots\ldots\ldots \\ (\text{III}) \ldots\ldots\ldots\end{matrix} \quad Q_{12} = \mu\,\varepsilon_1\,\mathfrak{v}_1\left[\frac{\varepsilon_2\,\mathfrak{v}_2}{r} + \frac{1}{2}\varepsilon_2\frac{d}{dt}\mathfrak{r}_1 - \begin{Bmatrix}\frac{1}{6}\\ \frac{1}{10}\end{Bmatrix}\varepsilon_2\left(a_1^{\,2} + a_2^{\,2}\right)\frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{r}_1}{r^2}\right] . \ (30)$$

Nennt man noch φ_1 und φ_2 die Winkel, welche die Geschwindigkeiten $\mathfrak{v}_1$ und $\mathfrak{v}_2$ mit dem Radiusvector $\mathfrak{r}$ bilden, und θ den Winkel zwischen den beiden Geschwindigkeiten, so kommt, da die Ableitung

$\frac{d}{dt}$ nur zu nehmen ist, soweit $\mathfrak{r}_1$ und r sich durch die Bewegung von ε_2 ändern, und also

$$\frac{d}{dt}\mathfrak{r}_1 = \frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{r}}{r} = -\frac{\mathfrak{p}_2}{r} + \frac{\mathfrak{r}_1}{r} p_2 \cos\Phi_2$$

und

$$\frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{r}_1}{r^2} = \frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{r}}{r^3} = -\frac{\mathfrak{p}_2}{r^3} + 3\frac{\mathfrak{r}_1}{r^3} p_2 \cos\Phi_2$$

ist, zuletzt,

$$\begin{array}{l} Q_{12} = \dfrac{\mu\,\varepsilon_1 p_1 \varepsilon_2 p_2}{2r}\left\{ \cos\theta\left(1 + \dfrac{a_1^{\,2} + a_2^{\,2}}{\left\{\begin{matrix}3\\5\end{matrix}\right\} r^2}\right) + \right. \\ \text{(II)} \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \text{(III)} \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \qquad\qquad \left. + \cos\Phi_1 \cos\Phi_2 \left(1 - \dfrac{a_1^{\,2} + a_2^{\,2}}{\left\{\begin{matrix}1\\3\cdot5\end{matrix}\right\} r^2}\right)\right\} \ldots \quad (31) \end{array}$$

Es enthält dieser Ausdruck also Glieder, welche von den Dimensionen der Electronen abhängen und verschieden sind je nach der Art der Ladungsverteilung. Diese Glieder werden übrigens in den meisten Fällen ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt werden können; dabei erhält man dann den auch von andern Autoren für die magnetische Energie hergeleiteten Ausdruck.

---

8. Das electrodynamische Elementargesetz.

Um die auf die Electronen angreifenden electrodynamischen Kräfte zu berechnen machen wir, wie üblich ist, die Annahme, dass auf das System, welches zusammengesetzt ist aus den beiden Electronen und gewissen Massen, welche wir uns als Träger der magnetischen Energie

$Q_1 + Q_2 + Q_{12}$ fingiren, die Bewegungsgleichungen von LAGRANGE,

$$Q_i = -\frac{\partial T}{\partial q_i} + \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (32)$$

anwendbar sind.

Darin ist T die kinetische Energie des Systems und sind Q_i die auf die vergrösserung der Coordinaten q_i zielenden applizirten Kräfte.

Setzt man in den Bewegungsgleichungen die Änderungen der Geschwindigkeiten $\dot{q}_i$ gleich Null, so sind Q_i die Kräfte, welche applizirt werden müssen, damit nach den Coordinaten q_i keine Beschleunigungen eintreten.

Die von den Verbindungen des Systems herrührenden Kräfte sind diejenigen, welche den ebengenannten gerade entgegengesetzt sind, und also vorzustellen durch die Ausdrücke:

$$Q_i' = \frac{\partial T}{\partial q_i} - \left(\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}\right)_{\ddot{q}_1 = \ddot{q}_2 = \ldots = 0} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

Denken wir uns jetzt die von der Bewegung der Electronen herrührende Energie $Q_1 + Q_2 + Q_{12}$ als kinetische Energie des oben beschriebenen Systems und nehmen wir als allgemeine Coordinaten des Systems die rechtwinkligen Coordinaten x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 der Mittelpunkte der beiden Electronen, deren Änderungen ja die ganze Bewegung bestimmen, so brauchen wir — weil Q_1 und Q_2 homogene quadratische Funktionen der Geschwindigkeiten sind und nicht von der Coordinaten abhangen — diese Teile der Energie in den Gleichungen (33) nicht zu beachten und haben wir für die auf das Electron ε_1 wirkenden Kräfte bloss,

$$\left.\begin{aligned} X_1' &= \frac{\partial Q_{12}}{\partial x_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial Q_{12}}{\partial \dot{x}_1} \\ Y_1' &= \frac{\partial Q_{12}}{\partial y_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial Q_{12}}{\partial \dot{y}_1} \\ Z_1' &= \frac{\partial Q_{12}}{\partial z_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial Q_{12}}{\partial \dot{z}_1} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (34),$$

worin $\ddot{x}_1 = \ddot{y}_1 = \ddot{z}_1 = \ddot{x}_2 = \ddot{y}_2 = \ddot{z}_2 = 0$ zu setzen ist.

Setzen wir in diesen Gleichungen, nach (26), mit Vernachlässigung des Correctionsgliedes,

$$\mathrm{Q}_{12} = \mu\,\varepsilon_1\,\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{A}_{21}$$

ein, so finden wir für die auf ε_1 angreifende Totalkraft, deren Componenten X_1', Y_1', Z_1' sind,

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1 \left\{ \nabla\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{A}_{21}) - ((\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)\,\nabla)\,\mathfrak{A}_{21} \right\}, \quad \ldots\ldots\ (35)$$

wo die Operation ∇, wie fortlaufend in den weiteren Ausführungen, nach dem Orte von ε_1 vorzunehmen ist.

Nach einem bekannten Satze hat man, wenn im Scalaren Produkte $\mathfrak{M}\,\mathfrak{N}$ nur das $\mathfrak{N}$ vom Orte abhängig ist,

$$(\mathfrak{M}\,\nabla)\,\mathfrak{N} = \nabla\,(\mathfrak{M}\,\mathfrak{N}) + [Rot\,\mathfrak{N}\,.\,\mathfrak{M}] \quad \ldots\ldots\ (36)$$

Wendet man diesen Satz auf das zweite der zwischen $\{\ \}$ in (35) vorkommenden Glieder an, so kommt

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1\,[(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)\,.\,Rot\,\mathfrak{A}_{21}] + \mu\,\varepsilon_1\,\nabla\,(\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{A}_{21}) \quad \ldots\ldots\ (37)$$

Indem *nun* Rot $\mathfrak{A}_{21}$ die von der Bewegung von ε_2 herrührende magnetische Kraft $\mathfrak{H}_2$ an dem Orte von ε_1 ist, kann man (s. oben) — wieder mit Vernachlässigung eines Correctionsgliedes — setzen

$$\mathfrak{A}_{21} = \frac{\varepsilon_2\,\mathfrak{p}_2}{2\,r}$$

und daher

$$\nabla\,(\mathfrak{p}_2\,\mathfrak{A}_{21}) = \frac{\varepsilon_2\,p_2^{\,2}}{2}\,\nabla\,\frac{1}{r} = -\,\frac{\varepsilon_2\,p_2^{\,2}}{2\,r^2}\,\mathfrak{r}_1\,, \quad \ldots\ldots\ (38)$$

wodurch (37) übergeht in

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1\,[(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)\,.\,\mathfrak{H}_2] - \frac{\mu\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2\,p_2^{\,2}}{2\,r^2}\,\mathfrak{r}_1 \quad \ldots\ldots\ (39)$$

Diese Gleichung sagt aus, dass das bewegte Electron ε_1 im Felde des bewegten Electrons ε_2 eine Kraft empfindet, welche zusammengesetzt ist aus einer senkrecht zur relativen Geschwindigkeit von ε_1 gegen ε_2 und zur magnetischen Kraft jenes Feldes gerichteten Componente und einer in Richtung der Verbindungslinie wirkende Anziehung.

Da die Bewegung zweier Electronen im Vacuum nicht mit den electromagnetischen Grundgesetzen in Widerspruch steht, können wir auch wieder diesem Elementargesetze nicht nur einen mathematischen, sondern auch einen *physikalischen* Sinn beilegen.

Es zeigt dieses Gesetz dem von HEAVISIDE (El. Papers II, p. 507) erwähnten Gesetze gegenüber eine Abweichung, soweit da die Anziehung in Richtung der Verbindungslinie fehlt und auch nicht die relative Geschwindigkeit $(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)$, sondern an Stelle derselben $\mathfrak{p}_1$, vorkommt [1]); auch stimmt unsere Gleichung nicht mit dem von J. J. THOMSON (Phil. Mag. (5) 11, p. 248, 1881) hergeleiteten Gesetze. Es scheint mir dennoch der hier mitgeteilte Ausdruck richtig zu sein.

Wir können die Gleichung (39) dadurch noch etwas umformen, dass wir statt $\mathfrak{H}_2$ seinen Wert nach (10),

$$\frac{1}{r^2}\varepsilon_2 \left[\mathfrak{p}_2 \cdot \mathfrak{r}_1\right],$$

einsetzen. Es kommt dann, da allgemein

$$\left[\mathfrak{A} \cdot [\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{C}]\right] = \mathfrak{B} \cdot (\mathfrak{A}\,\mathfrak{C}) - \mathfrak{C} \cdot (\mathfrak{A}\,\mathfrak{B})$$

ist,

$$\mathfrak{F}_1 = \frac{\mu\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2}{r^2} \left\{ \mathfrak{p}_2 \cdot \Big((\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)\,\mathfrak{r}_1 \Big) - \mathfrak{r}_1 \cdot (\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{p}_2 - \tfrac{1}{2} p_2{}^2) \right\} \quad \ldots \quad (40)$$

Setzen wir diesem Ausdruck den für die auf ε_2 angreifende electrodynamische Kraft,

$$\mathfrak{F}_2 = \frac{\mu\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2}{r^2} \left\{ \mathfrak{p}_1 \Big((\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2)\,\mathfrak{r}_1 \Big) + \mathfrak{r}_1\,(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{p}_2 - \tfrac{1}{2} p_1{}^2) \right\}, \quad \ldots \quad (41)$$

gegenüber, so sehen wir sofort, dass die auf die beiden Electronen wirkenden Totalkräfte im Allgemeinen nicht nur nicht nach der Verbindungs-

---

[1]) Diese Abweichung rührt wohl daher, dass hier bei der Differenzirung nach t in den Gl. (34) auch, und m. A. n. mit gutem Rechte, die Veränderlichkeit von $Q_{.2}$ mit den Coördinaten x_2, y_2, z_2 in Betracht gezogen wurde, wodurch das $\mathfrak{p}_2$ in die Gl. (35) einging. Dieses scheint von HEAVISIDE vernachlässigt zu sein.

linie gerichtet, sondern auch nicht entgegengesetzt gleich sind. Falls z. B. das erste Electron ruht, $\mathfrak{p}_1$ also null ist, verschwindet $\mathfrak{F}_2$, während beide Componenten von $\mathfrak{F}_1$ einen dem Quadrat von $\mathfrak{p}_2$ proportionalen Wert annehmen.

---

9. Schwerpunktsgesetz und Schwerpunktsprinzip. Verborgene und fingirte Massen und Bewegungen.

Nach unsrem electrodynamischen Elementargesetz würde ein System zweier bewegter Electronen, welches ganz gut selbstständig existiren könnte, unabhängig von aller Einwirkung fremder Materie seine Rotations- und Schwerpunktsgeschwindigkeit ändern können, und es liegt die Frage nahe, ob hier eine Verletzung des Schwerpunktsprinzips etwa vorliegt.

Meiner Ansicht nach ist solches keineswegs der Fall.

Zwar kann man folgenderweise ein Schwerpunkts*gesetz* formuliren: *Jedes nicht der Einwirkung fremder Materie unterworfenes materielle System behält seine Schwerpunktsgeschwindigkeit unverändert bei.* Und dieses Gesetz hat sich in zahllosen Fällen bewährt. Dennoch kann man es höchstens die Bedeutung und den Wert eines empirischen Gesetzes beilegen und reichen die sämtlichen Erfahrungen nicht hin um es als vollkommen allgemein und mit unbeschränkter Genauigkeit gültig zu beweisen, wie denn überhaupt bei keinem einzigen reinen Naturgesetze von einer vollkommen sichergestellten Allgemeingültigkeit und unbeschränkten Genauigkeit die Rede sein kann. Und in unsern beiden bewegten Electronen hätten wir sogar ein System, welches auf das Schwerpunktsgesetz — wie auch auf das demselben an die Seite zu stellende Flächengesetz — eine Ausnahme bildet.

Es giebt aber auch ein als allgemein und mit unbeschränkter Genauigkeit gültig betrachtetes Schwerpunktsgesetz, eines, dem man sogar eine apriorische Gewissheit zuerkennen möchte, und thatsächlich auch *kann*, — aber dieses Gesetz hat den Sinn eines Prinzips der classischen Mechanik, wo ich unter Mechanik i. A. verstehen möchte die Wissenschaft, *welche zur Aufgabe hat den Ausbau eines Systems, das man benutzen soll bei den Versuchen, ein vollständiges materielles Bild*

des gesamten Geschehens zu entwickeln. Jenes Prinzip aber könnte man dahin formuliren, *dass in unser mechanisches Weltbild nur solche Geschwindigkeitsänderungen von Massen zugelassen werden sollen, welche als eine Abgabe und Uebernahme von Bewegungsmengen zwischen den in das Bild aufzunehmenden Massen unter sich aufgefasst werden können.*

Über Richtigkeit, Allgemeingültigkeit und Genauigkeit dieses Prinzips lässt sich, weil es nur eine von unsrer Willkür ganz abhängige Festsetzung enthält, nicht discutiren; wohl aber über die grössere oder geringere Zweckmässigkeit desselben. Ob wirklich eine Mechanik wie die classische, welche dieses Prinzip unter ihren Grundlagen zählt, zu einem System führt, welches für alle zu beschreibenden Erscheinungen genügend einfache Bilder zulässt, das ist heute noch fraglich und müste wenigstens noch bewiesen werden. Solange man aber bei der Erklärung (d. h. Beschreibung, Einreihung in das allgemeine mechanische Weltbild) bekannter und der Voraussage neuer Erscheinungen sich hält an die classische Mechanik, wird nie ein Streit mit dem erwähnten Schwerpunktsprinzip vorkommen können. So auch im Falle unsrer Elementargesetze, die ja hergeleitet sind aus den Lagrange'schen Gleichungen, welche in jener Mechanik ganz strenge aus den Prinzipien deduzirt werden. Allerdings hat man dabei das Folgende zu beachten.

Es scheint nach den heutigen Auffassungen in der mathematischen Physik unumgänglich, in das mechanische Bild der Erscheinungen Massen und Bewegungen aufzunehmen, denen mit unsern Sinnesorganen wahrgenommene Massen und Bewegungen nicht entsprechen; so z. B. die bewegten Massen, welche wir oben (Anfang § 8) zu den Electronen haben hinzufingiren müssen um ein Bild zu bekommen, welches zur Beschreibung der Feldwirkungen ausreichen könnte. Hat man nun einmal solche Massen hinzufingirt, so werden diese in unserm mechanischen Bilde selbstverständlich auch ihre Rolle spielen bei dem Austausch von Bewegungsmengen und wird daher gar nicht mehr erwartet werden können oder auch dürfen, dass, *bloss auf bekannte Materie angewandt,* das Gesetz der constanten Schwerpunktsgeschwindigkeit sich immer bewähren wird; vielmehr hätte man (vgl. H. A. Lorentz Verh. D. Naturf. u. Ae. Düsseldorf II, S. 65) einigen Grund sich zu wundern, weshalb *in so vielen Fällen* noch das Gesetz *für die bekannten materiellen Systeme an sich* zutrifft.

Da die hinzufingirten Massen in unserm und in andern ähnlichen Fäl-

len [1]) nicht als mit dem Aether identisch, sondern vielmehr nur als ein Bestandteil desselben, zu betrachten sind, lässt die Schlussfolgerung, dass dieselben nach der Theorie eine Schwerpunktsverschiebung erleiden müssten, die Annahme der Ruhe des Aethers *als Ganzes* unberührt [2]).

Uebrigens möchte ich bei dieser Gelegenheit noch bemerken dass es mir nicht zweckmässig erscheint, die Massen und Bewegungen, welche man lauter zur Vervollständigung der mechanischen Bilder zu den bekannten Massen hinzuzu*fingiren* für nötig hält, *verborgene* Massen und Bewegungen zu nennen. Bringt doch dieses Wort mehr oder weniger einen Glauben oder eine Hypothese zum Ausdruck, dass jenen fingirten Massen und Bewegungen thatsächlich Materie und Bewegungen von Materie entsprechen, welche nur etwa der Unvollkommenheit unsrer experimentellen Hülfsmittel zufolge uns nicht aus der Erfahrung bekannt sind. Nun giebt es, nach allgemein angenommenen Hypothesen, allerdings solche Massenteilchen und Bewegungen (z. B. die Molecüle, Atome und Ionen und ihre Bewegungen), welche man mit gutem Rechte, da sie nicht direct zur Wahrnehmung gelangen, verborgene Teilchen und verborgene Bewegungen nennen kann. Allein es steht um die *fingirten* Massen und Bewegungen, die ich meine (z. B. die, welche im Bilde als Träger der magnetischen Energie angenommen wurden) und es steht auch namentlich um den Aether, doch wesentlich anders. Da hat man gar keinen Grund, wie bei Molecüle, Atome und Ionen, an Materie im gewöhnlichen Sinne zu denken.

Gewisse Realitäten ausserhalb unsres Bewusstseins werden freilich auch wohl jenen *fingirten* Massen und dem Aether entsprechen können, ebensogut wie es solche geben muss, welche zu den uns bekannten Massen und auch den verborgenen Massen (im obigen Sinne) gehören. Die Vorstellungen dieser bekannten Massen verdanken wir einer unvermittelten Einwirkung der entsprechenden ausserbewussten Realitäten auf unser Bewusstsein; und was die erwähnten verborgenen Massen und Bewegungen betrifft, so können wir es dafür halten, dass die Vorstellungen derselben, wenn sie auch thatsächlich von andrer Seite herkömmlich sind, doch unter günstigern Verhältnissen auch von den entsprechenden Realitäten selber durch eine unvermittelte Einwirkung auf unser Bewusstsein in dasselbe erzeugt werden könnten.

---

[1]) Vgl. W. Wien. *Verh. D. Naturf. u. Ae.* Düsseldorf II, S. 52.

[2]) Vgl. W. Wien und H. A. Lorentz, l. c..

Dieses Vermögen, unmittelbar auf unser Bewusstsein einzuwirken, muss jenen ersten Realitäten aber abgesprochen, oder wenigstens braucht ihnen nicht beigelegt zu werden.

---

10. Secundäre Formen des electrodynamischen Elementargesetzes Das zweite Maxwell'sche Grundgesetz.

Wir haben in § 8. das electrodynamische Elementargesetz hergeleitet für den Fall zweier Electronen. Schreiten wir jetzt zur Berechnung der Wirkung, welche ein bewegtes Electron ε_1 empfindet in einem zu mehreren bewegten Electronen ε_2, ε_3 . . . gehörigen Felde, so erhalten wir für die magnetische Energie einen Ausdruck, der neben den Gliedern Q_1, Q_2 und Q_{12} auch Glieder Q_3, Q_4 . . . Q_{13}, Q_{14}, Q_{24} . . . enthält. Für die Berechnung der auf das Electron ε_1 angreifenden Totalkraft kommen jetzt die Glieder Q_{12}, Q_{13}, Q_{14} u. s. w. zur Geltung, deren Summe sich folgenderweise schreiben lässt

$$M = \mu\,\varepsilon_1\,\mathfrak{p}_1\,(\mathfrak{A}_2 + \mathfrak{A}_3 + \mathfrak{A}_4\,.\,.\,.) = \mu\,\varepsilon_1\,\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{A}\,,$$

wo $\mathfrak{A}$ dann das totale Vectorpotential bezeichnet der durch die Bewegung der Electronen ε_2, ε_3, ε_4 u. s. w. erzeugten Ströme, an dem Orte, wo sich ε_1 befindet.

Es giebt Fälle, wo dieses $\mathfrak{A}$ an dem Orte des Electrons ε_1 der Zeit nach constant ist oder wenigstens einen constanten Mittelwert hat; so z. B., wenn die Electronen ε_2, ε_3 . . ., in sehr grosser Anzahl vorhanden, in ihrer Bewegung auf das Innere eines ruhenden Stromleiters beschränkt sind und in demselben einen stationären Convectionsstrom bilden. In diesen Fällen führen die Lagrange'schen Bewegungsgleichungen (32), in der beschriebenen Weise angewendet, zu dem Ausdruck

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1 \left\{ \nabla(\mathfrak{p}_1\,\mathfrak{A}) - (\mathfrak{p}_1\,\nabla)\,\mathfrak{A} \right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (42)$$

für die auf ε_1 wirkende Kraft. Nach einer Umformung also

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1\,[\mathfrak{p}_1\,.\,\mathit{Rot}\,\mathfrak{A}]$$

oder

$$\mathfrak{F}_1 = \varepsilon_1\,[\mathfrak{p}_1\,.\,\mathfrak{B}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

Diese Gleichung, worin $\mathfrak{B}$ die magnetische Induction des Feldes der electronen ε_2, ε_3 u. s. w. bezeichnet an dem Orte, wo sich ε_1 befindet, enthält eine wohlbekannte Formulirung des Elementargesetzes. Man kann annehmen dass sie sich auf jeden Fall anwenden lässt, wo ein Electron sich in einem constanten magnetischen Felde bewegt, sei es dass dieses Feld thatsächlich von bewegten Electronen oder von einer andern Ursache, von permanenten Magneten z. B., herrührt.

Betrachten wir nun den Fall, wo das eben erwähnte System bewegter Electronen, anstatt zu ruhen, sich mit einer Geschwindigkeit $\mathfrak{p}_2$ im Aether verschiebt. Das zum System gehörige Vectorpotential wird dann eine Verteilung aufweisen, welche sich mit der nämlichen Geschwindigkeit im Raume verschiebt. Es ergiebt sich alsdann aus den Gl. (34) für die auf das im Felde befindliche Electron ε_1 angreifende Kraft der Ausdruck

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1 \nabla (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{A}) - \mu\,\varepsilon_1 \dot{\mathfrak{A}} = \mu\,\varepsilon_1 \Delta (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{A}) - \mu\,\varepsilon_1 \Big((\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2) \nabla\Big) \mathfrak{A} \quad (44)$$

oder auch, ähnlich wie in (37),

$$\mathfrak{F}_1 = \mu\,\varepsilon_1 [(\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_2) . Rot\, \mathfrak{A}] + \mu\,\varepsilon_1 \nabla (\mathfrak{p}_2 \mathfrak{A}) .$$

Ersetzen wir in letzterer Gleichung μ Rot $\mathfrak{A}$ durch $\mathfrak{B}$, die magnetische Induction des Feldes am Orte des Electrons ε_1 und lassen wir die Geschwindigkeit $\mathfrak{p}_1$ verschwinden, so kommt

$$\underline{\mathfrak{F}_1 = \varepsilon_1 \Big\{ [-\mathfrak{p}_2 . \mathfrak{B}] + \mu \nabla (\mathfrak{p}_2 \mathfrak{A}) \Big\}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (45)$$

Dieses neue Elementargesetz sagt aus, dass ein ruhendes Electron in einem bewegten magnetischen Felde eine Kraft empfindet, deren eine Componente derjenigen Kraft gleich ist, welche es bei ruhendem Felde, jedoch bei gleicher relativer Bewegung in Bezug aus das Feld, empfinden würde und deren andere Componente ein Potential $\varepsilon_1 \mu\,(\mathfrak{p}_2 \mathfrak{A})$ hat. Dieses Elementargesetz ist dem Feldgesetz (12) an die Seite zu stellen.

Wenden wir schliesslich auf die Vectorgrösse $\frac{\mathfrak{F}_1}{\varepsilon_1}$, unter Benutzung des erstern der in (44) für $\mathfrak{F}_1$ angeschriebenen Ausdrücke und nachdem

wir darin das $\mathfrak{p}_1$ haben verschwinden lassen, die Operation *Rot* an, so kommt

$$Rot \frac{F_1}{\varepsilon_1} = - \mu \, Rot \, \dot{\mathfrak{A}} = - \frac{d}{dt} \mu \, Rot \, \mathfrak{A}$$

oder

$$Rot \frac{\mathfrak{F}_1}{\varepsilon_1} = - \dot{\mathfrak{B}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (46)$$

Die beiden letztern Gesetze (45) und (46) werden auch angewendet werden dürfen, wenn die veränderliche magnetische Induction an der betrachteten Stelle des Raumes nicht von der Bewegung von Electronensystemen wie den erwähnten, sondern von irgend einer andern Ursache herrührt.

Die Gleichung (46) ist dann aber, da die Vectorgrösse $\frac{\mathfrak{F}_1}{\varepsilon_1}$ offenbar die Electrische Kraft zur Stelle des Electrons ε_1 ist, identisch mit dem zweiten MAXWELL'schen Grundgesetze, wofür sich also in dieser Weise eine einfache Herleitung ergiebt, welche übrigens der von MAXWELL angegebenen nahe verwandt ist.

Groningen, November 1900.

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER VAN DER WAALS'SCHEN ψ-FLÄCHE. III. DIE CONDENSATIONS-ERSCHEINUNGEN BEI MISCHUNGEN VON CHLORMETHYL UND KOHLENSÄURE FÜR 9°,5.

Mitteilung N°. 61 aus dem physikalischen Institut zu Leiden.

VON

CH. M. A. HARTMAN.

Die von Kamerlingh Onnes angegebenen Methoden der graphischen Behandlung sind von ihm in Mitteilung N°. 59*a* und zusammen mit Reinganum in Mitt. N°. 59*b* aus dem physikalischen Institut in Leiden [1]) mit Frucht angewandt auf das Problem, um mit Hülfe der Kenntnis der Van der Waals'schen Constanten der Zustandsgleichung für Mischungen von zwei normalen Stoffen die molecularen Gehalte und Volumina nebst Zwei-phasen-drücke von coëxistierenden Phasen vorher zu sagen.

Es schien mir wohl von Interesse zu sein, diese Methoden an zu wenden auf die Condensations-erscheinungen, welche von mir bei der experimentellen Untersuchung über die Form der connodalen Curven bei Mischungen von Chlormethyl und Kohlensäure bei 9°,5 C. beobachtet sind. [2])

Obwohl es der ungenügenden Kenntnis der wahren Form der Zustandsgleichung wegen voraus zu sehen war, dass vollkommen sich an die Beobachtungen passende Ergebnisse für Zustände, weit von dem

[1]) Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Juni 1900, p. 199; Proc. id. Vol. III p. 275.

[2]) Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Juni 1898; Diss. Leiden '99.

kritischen Punkt entfernt, nicht zu erreichen sein würden, war es dennoch wünschenswert zu untersuchen, in welchem Masse eine qualitative Vorstellung erreicht werden könnte.

Diese Untersuchung liess sich leicht anschliessen an die in oben erwähnten Mitteilungen gegebene Vorstellung der Experimenten von KUENEN über Mischungen der nämlichen Stoffen bei 100°.

Es war denn auch angewiesen zu versuchen bei der Berechnung der ψ-Fläche für 9°,5 dieselbe Gleichung und Constanten zu gebrauchen, wie bei der Fläche für 100°.

Jedoch zeigten sich die Gleichung

$$p = \frac{R\,T}{v - b_x} - \frac{K_x}{T.\,(v + n.\,b_x)^2}$$

und die gewählten Constanten nicht geeignet, für reines Chlormethyl einen zulässigen Wert des gesättigten Dampfdrucks zu geben.

Deswegen wurde versucht, ob eine bessere Anpassung zu erreichen ist, wenn für die moleculare Attraction die Form

$$a_x = \frac{K_x}{T_{k.x}} . e^{\frac{T_{k.x} - T}{T_{k.x}}}$$

genommen wird und für K_x dieselbe Funktion in x, welche bei der Fläche für 100° angewandt ist; sodass bei der kritischen Temperatur $T_{k.x}$ der Mischung beide Gleichungen identisch werden.

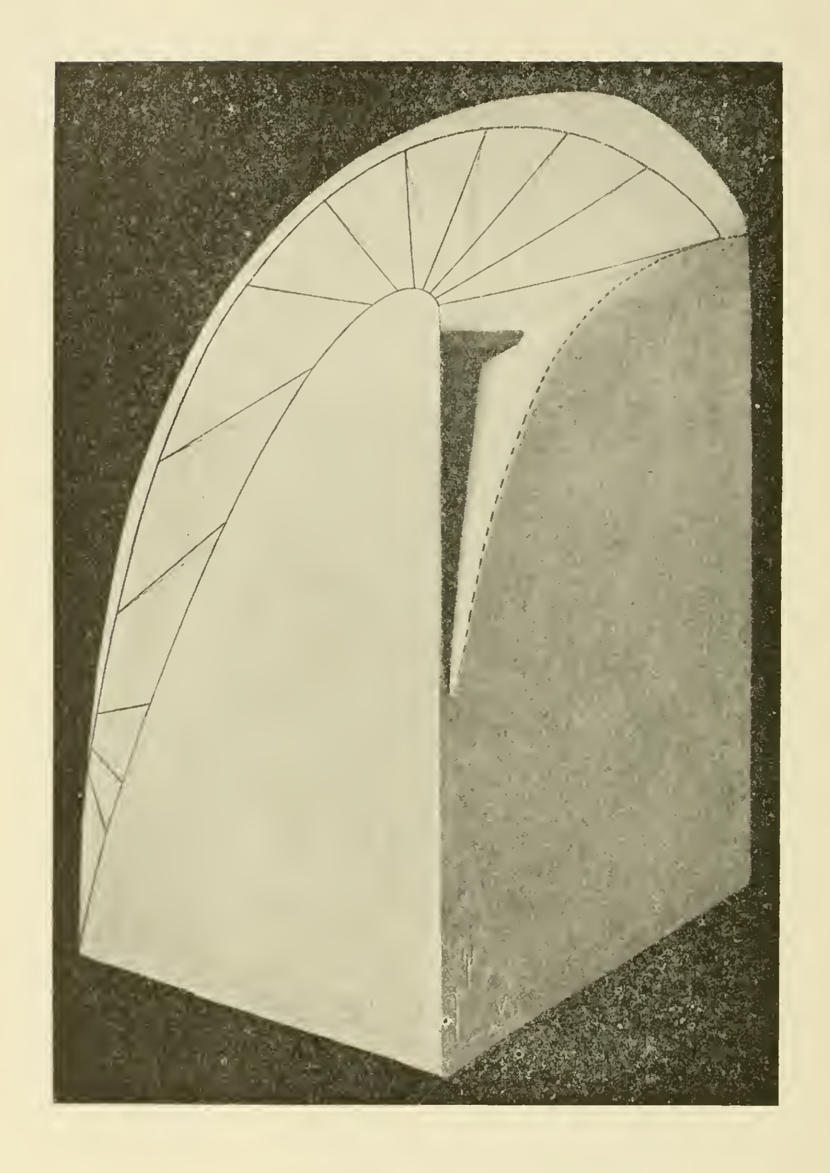
Auf diesem Wege ergaben sich für beide Componenten mehr befriedigende Dampfdrucke und zwar für Chlormethyl 2,26 Atm. und für Kohlensäure 44,5 Atm., während die wirklichen Zahlen 3,18 und 43,7 sind.

Die gute Uebereinstimmung bezüglich Kohlensäure war, der Nähe der kritischen Temperatur wegen, wohl zu erwarten.

Ausgehend von der Gleichung:

$$p = \frac{R.\,T}{v - b_x} - \frac{K_x}{T_{k.x}.\,(v + n.\,b_x)^2} . e^{\frac{T_{k.x} - T}{T_{k.x}}}$$

wo



$$K_x = K_{11}\, x^2 + 2\, K_{12}\, x\,(1 - x) + K_{22}\,(1 - x)^2$$

$$b_x = b_{11}\, x^2 + 2\, b_{12}\, x\,(1 - x) + b_{22}\,(1 - x)^2$$

$$K_{11} = 6{,}276 \qquad b_{11} = 0{,}001193$$

$$K_{12} = 3{,}314 \qquad b_{12} = 0{,}000893$$

$$K_{22} = 2{,}176 \qquad b_{22} = 0{,}000780$$

$$n = 1{,}1610$$

und für

x =	0 (CO_2)	$^1/_4$	$^1/_2$	$^3/_4$	1 ($CH_3\,Cl$)
T_{kx} =	303	336	363	391	416

sind jetzt die Berechnungen für die ψ-Fläche zwischen den Volumina 0,00150 und 0,50000 ausgeführt und ist nach diesen ein Model aus Gips angefertigt (Länge 50, Breite 40 und Höhe 76 cm.), dessen photographisches Bild im nebenstehenden Tafel gegeben ist. [1])

Um zu grosse Abmessungen zu entgehen, ist in diesem Model als dritte Ordinate, senkrecht auf der $x\,v$-Fläche nach unten und statt ψ der Wert $\psi + c.\, v$ [2]), wo $c = 1{,}9062$, genommen.

Bei der Construction von Druck-, Substitution- und Potentialcurven wurde besonders nachgegangen, wie der Lauf dieser Curven in der Nähe der Connoden ist.

Weil an der Flüssigkeitsseite diese Curven, und nämlich die Druckcurven, sehr zusammen gedrängt sind, wurde für diesen Teil eine besondere Zeichnung benutzt, in welcher die Skala der Volumina das Hundertfache der Skala für die ganze Fläche ist.

Aus diesem selben Grund konnte die graphische Methode mit Hülfe des Models nicht vollständig angewandt werden.

Wohl aber gelang es, durch das rollen einer Glasplatte über die Falte, bei einander gehörende Werten von x (Flüssigkeit) und x' (Dampf) zu bekommen.

In Fig. 1—3, sind die Resultaten dieser Constructionen durch punk-

---

[1]) Der geringen Dicken-abmessung wegen ist das Blatt, welches die Flüssigkeitsseite darstellt, mit kleinen Stützen an dem wiederstandsfähigeren Teil des Models befestigt.

[2]) Vergl. KAMERLINGH ONNES und REINGANUM, Mitteilung No. 59*b*.

Fig. 1.

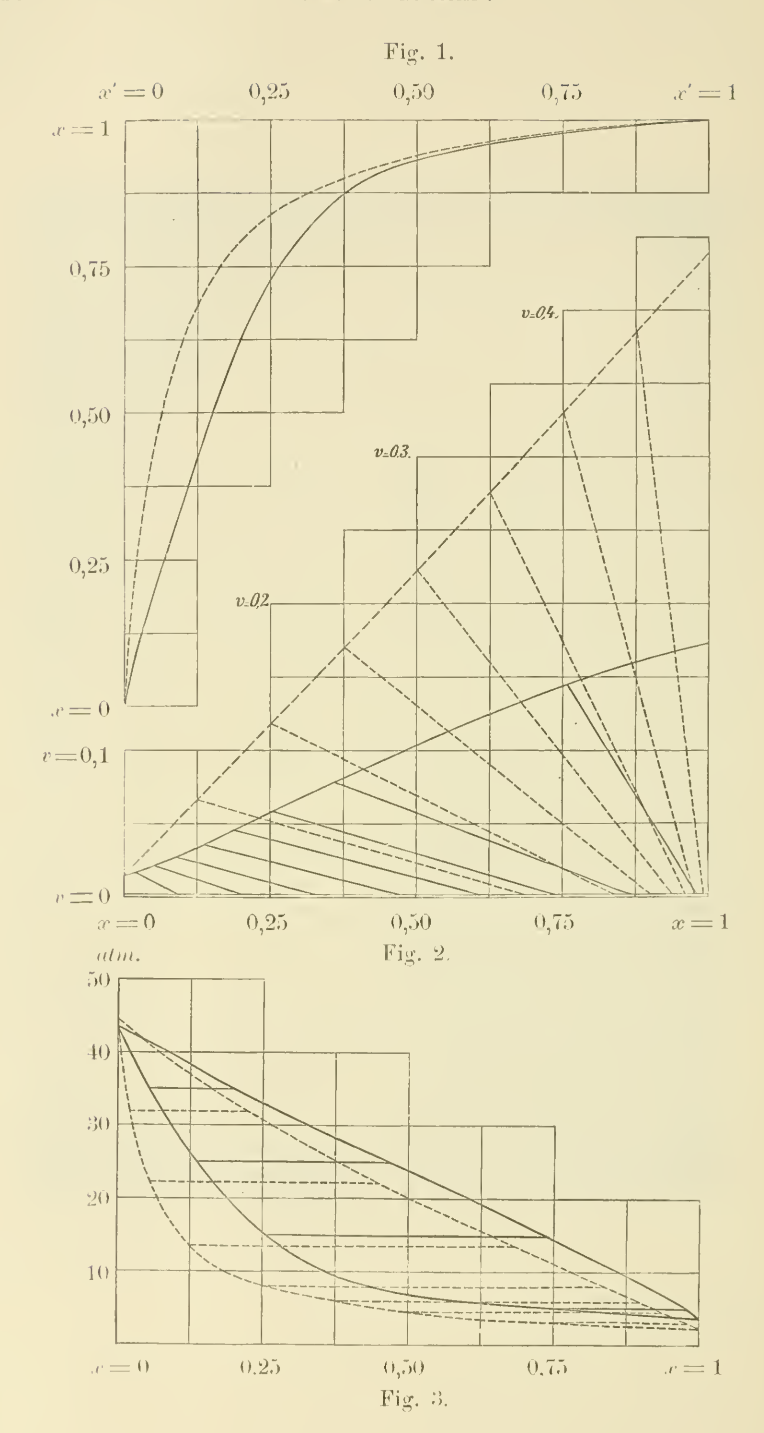


Fig. 2.

Fig. 3.

tierte Curven gegeben und zum Vergleich meine eigenen Messungen durch gezogene Curven. Fig. 1 zeigt wie x von x' abhängt; Fig. 3 giebt die Beziehung zwischen x, x' und dem Zwei-phasen-druck P und Fig. 2 die Lage der Connoden und der Berührungssehnen, projectiert auf der xv-Fläche.

Wie ersichtlich ist die Uebereinstimmung recht befriedigend zu nennen, wenn man in Betracht zieht, dass die für Chlormethyl gewählten Constanten kein vollkommenes Bild des wirklichen Chlormethyls geben.

Besonders ist es bemerkenswert, dass die punktierte xP-Curve in Fig. 3 und $x'v'$-Curve in Fig. 2 gleichzeitig nahezu gerade sind.

Van der Waals hat darauf hingewiesen, [1]) dass aus thermo-dynamischen Betrachtungen die gleichzeitige Geradlinigkeit beider Curven folgt.

[1]) Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Juni 1900, p. 166; Proc. id. Vol. III p. 163; „Statique des fluides (Mélanges)", Rapport présenté au Congres intern. de Physique. Paris 1900, p. 18.

ON A VIEW OF THE CONSTITUTION OF A LUMINOUS GAS SUGGESTED BY LORENTZ'S THEORY OF DISPERSION

BY

J. J. THOMSON.

The refractive index μ of a gas for light whose vibration frequency is p was shown bij LORENTZ to be given by the Equation

$$\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum \frac{Ne^2 \quad V_0{}^2}{m\ (n^2 - p^2)} \tag{1}$$

where e is the charge and m the mass of an ion; n the frequency of a free vibration, N the number of ions vibrating with this frequency, V_0 the velocity of light in a vacuum, and the summation is to be taken for all the modes of vibration of the molecule, i. e. for all the lines in the spectrum of the gas. For very long waves p is approximately zero, $\tau\,\mu^2 = K$ where K is the specific inductive capacity of the gas. If λ is the wave-length corresponding to the frequency n, then $v/n = \lambda/2\,\pi$ and equation (1) becomes

$$K - 1 = \sum \frac{Ne^2}{4\,\pi\,m}\,\lambda^2. \tag{2}$$

In the denominator of the left hand side of equation (2), $K + 2$ has been put equal to 3 as K for all gazes is approximately unity.

Now from the spectrum of the gas we can determine the various values of λ and if we assume that all the molecules can give out the vibration whose wave-length λ, we can find $Ne \,.\, e/m$ is equal to 10^7 if the vibrating ion is negatively charged. Now let us apply this formula to some gas, we shall take Helium; each line in the spectrum will contribute to the right hand side of equation (2) so that if we only take into

account one line of the spectrum, the estimated value of $K-1$ ought to be too small, indeed very much too small if the gas is one having a great number of lines in its spectrum. Let us suppose that the gas is at atmospheric pressure and that all the molecules of Helium are giving out the yellow line $\lambda = 5,9 \times 10^{-5}$ approximately. Then N will be the number of molecules in a cubic centimetre of any gas at atmospheric pressure and temperature, and taking the smallest possible value of e: viz the charge on the hydrogen ion in the electrolysis of solutions, if e is measured in Electromagnetic units, since one unit liberates 1,23 cubic centimetres of hydrogen, $Ne = 0,4$. Substituting these values we find that if we only take into account the yellow line then $K-1$ from equation (2) would be $1,1 \times 10^{-3}$; the actual value is $8,5 \times 10^{-5}$ (this is deduced from Lord RAYLEIGH's determination of the refractive index of Helium). Thus the calculated value is about 13 times the real value and as in the calculation we only took account of one out of several of the lines given by Helium, the calculated value ought to have been much too small. I find that the same thing is true for all the gases I have tried, the value of $K-1$ given by equation (2) being enormously too large if we, as in the preceding calculation, assume that every molecule of the gas can give out every line in the spectrum. This suggests that in a luminous gas the spectral lines are not given out by every molecule of the gas, but by only a comparatively small number of systems formed im some way or other out of the molecules, perhaps aggregations of greater complexity than the molecules. It may be that the systems which give out one line are not those which give out the others. This would afford an explanation of the extraordinary variations which sometimes take place in the relative brightness of the lines given out by a gas when the circumstances are changed. If this view is correct then the number of lines in the spectrum of the gas is not necessarily connected with the number of degrees of freedom of the average molecule, a result which is of some importance in connection with the theory of the ratio of the specific heats.

Cambridge, Nov. 1900.

CONTRIBUTIONS A LA CONNAISSANCE DE LA SURFACE ψ DE VAN DER WAALS. IV. LA LOI DES ÉTATS CORRESPONDANTS DANS LES MÉLANGES D'ANHYDRIDE CARBONIQUE ET D'HYDROGÈNE.

Communication n° 65 du laboratoire de Physique de l'Université de Leyde.

PAR

J. E. VERSCHAFFELT.

Dans la première des „Contributions à la connaissance de la surface ψ de Van der Waals", [1]) M. Kamerlingh Onnes a montré combien il est important de savoir, jusqu'à quel point les mélanges homogènes de deux substances normales satisfont à la loi des états correspondants. Avant donc d'entreprendre, comme je me le propose, à l'aide des résultats de mes expériences sur les mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène [2]), la construction d'une surface ψ pour ces mélanges, j'ai cru qu'il était utile d'examiner, comment ces mélanges se comportent au point de vue de la loi en question.

Cette étude exige la connaissance, pour chaque mélange, des coordonnées T_{xk}, p_{xk} et v_{xk} du „point critique du mélange homogène" [3]). On sait que ce point est situé dans la région des états labiles, et n'est donc pas accessible à l'expérimentation. On pourrait toutefois tâcher de trouver, par extrapolation [4]), l'isotherme présentant un point d'inflexion à tangente horizontale (c. à. d. parallèle à l'axe des v).

[1]) *Versl. Kon. Akad.*, 30 juin 1900, p. 202; *Communications* of the phys. Lab. Leiden, n°. 59*a*, p. 7.

[2]) *Dissertation*, Leyde, 1899.

[3]) *Versl. Kon. Akad.*, 30 juin 1900, p. 206; *Communications*, n° 59*a*, p. 11.

[4]) „ p. 201; „ p. 6.

Je suis parvenu, en effet, à déterminer de cette façon, à un degré de précision assez satisfaisant, ce point critique pour le mélange $x = 0{,}0494$. L'isotherme critique ainsi trouvé correspondait à une température $t_{xk} = 13°{,}7$ ($T_{xk} = 287{,}0$); l'ordonnée de la tangente horizontale était $p_{xk} = 67{,}5$; enfin, pour l'abscisse du point d'inflexion je trouvais, par un procédé graphique connu, $v_{xk} = 0.00424$, ce qui est à peu près le volume critique de l'anhydride carbonique pur: 0,00422 en unités normales théoriques.

Cette extrapolation est pourtant trop peu précise: la température du point de contact critique étant pour ce mélange 27°,50, et la plus haute température observée 32°,10, on voit que de petites erreurs d'observation dans les coefficients de pression peuvent avoir une influence notable sur la position du point critique ainsi déterminé. D'ailleurs à mesure que la proportion d'hydrogène augmente dans les mélanges, l'extrapolation doit s'effectuer sur une étendue de plus en plus considérable. L'exactitude de cette méthode devient donc bientôt illusoire.

C'est pourquoi j'ai préféré recourir, comme M. M. KAMERLINGH ONNES et REINGANUM [1]), à la méthode de M. RAVEAU, où toutes les observations contribuent dans la même mesure à la détermination des coordonnées du point critique du mélange homogène, de sorte que les erreurs d'expérimentation, qui sont surtout probables au voisinage des points critiques, ont moins d'influence sur le résultat. Du reste, s'il est possible de superposer par déplacement parallèle les deux diagrammes logarithmiques, on obtient, comme on sait, une vérification d'ensemble de la loi des états correspondants.

J'ai donc dessiné aussi exactement que possible deux diagrammes, l'un relatif à l'anhydride carbonique pur, au moyen des données de M. AMAGAT, l'autre relatif au mélange $x = 0{,}0494$; j'ai porté les *log v* en abscisses, et les *log p* en ordonnées. L'échelle etait choisie de telle façon qu' une valeur de 0,02 était représentée par un centimètre; une valeur de 0,001 (= $^1/_2$ mm.) pouvait donc encore être exactement déterminée, cela correspond à une précision de $^{25}/_{10000}$, précision bien suffisante dans cette étude.

L'expérience a prouvé qu'en effet une superposition très satisfaisante des deux diagrammes pouvait être obtenue par un déplacement parallèle du diagramme du mélange par rapport à l'autre. Ce déplacement était

---

[1]) *Versl. Kon. Akad.*, 30 juin 1900. p. 214; *Communications*, n° 59*b* p. 26.

de 0,034 dans le sens vertical (c. à. d. des grandes pressions), et de 0,010 vers la gauche (c. à. d. dans le sens des petits volumes); de cette façon l'isotherme 32°,10 du mélange venait se superposer à l'isotherme 50° de l'anhydride carbonique.

Il est possible de déduire de là les coordonnées du point critique du mélange homogène. Après le déplacement ce point doit en effet se confondre avec le point critique de l'anhydride carbonique. Comme j'ai déjà fait voir antérieurement [1]) que dans le réseau de M. AMAGAT: $t_c = 31°,4$, ($T_c = 304°,7$), $p_c = 73,6$ et $v_c = 0,00424$ [2]), on obtient pour le mélange en question $p_{xrk} = 68,1$; $v_{xrk} = 0,00434$ et $T_{xrk} = 287,8$; d'où $t_{xrk} = 14°,5$. Ces valeurs ne diffèrent pas considérablement de celles trouvées par extrapolation.

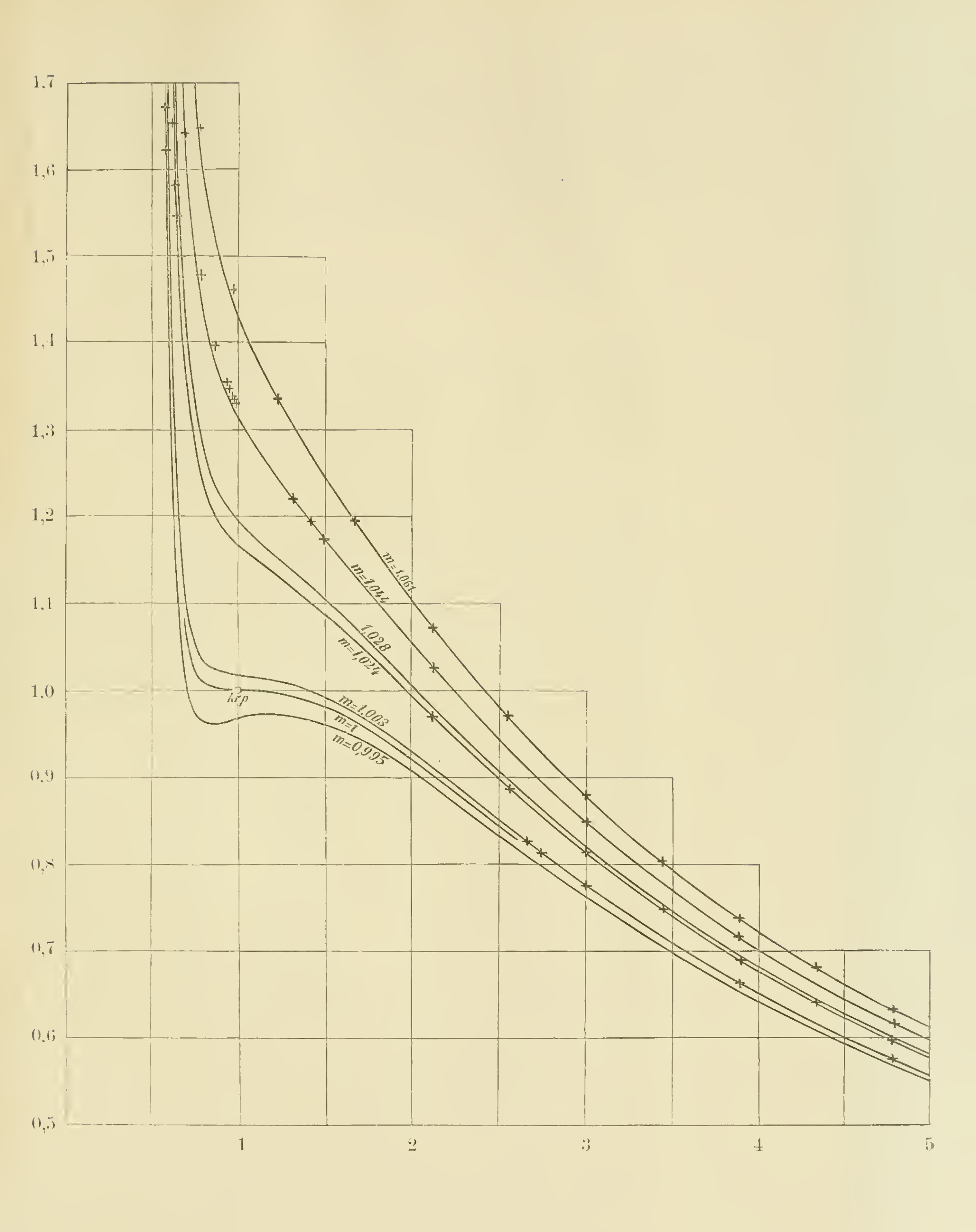
La bonne correspondance des deux réseaux est prouvée par la figure ci jointe, représentant les deux réseaux réduits. J'y ai figuré les isothermes 50°, 40° et 30° de l'anhydride carbonique; la portion labile du dernier isotherme a été extrapolée; j'y ai figuré en outre une portion de l'isotherme critique, également obtenue par extrapolation, ainsi que les isothermes 45°, 38°,8 et 32°,2 qui correspondent respectivement aux isothermes 27°,30. 21°,50 et 15°,30 du mélange. Les croix représentent mes observations; on voit que, pour des volumes réduits supérieurs à l'unité, les points observés sont presque exactement situés sur les isothermes correspondants de l'anhydride carbonique. Pour des volumes réduits inférieurs à l'unité, on constate des divergences notables, qu'il serait toutefois difficile d'attribuer à des erreurs d'expérimentation; pour les expliquer il faudrait admettre que j'aie commis une erreur dans le calibrage de la partie supérieure d'un des tubes d'expérimentation, ce que le parfait accord dans les grands volumes me paraît contester. Les écarts ne sont d'ailleurs pas supérieurs à 3‰, et ne sont donc pas plus grands que les divergences du même genre que l'on trouve même entre des substances normales.

Dans le tableau suivant, emprunté à mon travail sur les isothermes, [3]) j'ai placé à côté des pressions observées celles que l'on déduit du réseau

[1]) *Versl. Kon. Akad.*, 31 mars 1900, p. 62. *Communications* n° 55, p. 7.

[2]) v_c est exprimé en unités normales, tandis que pour le mélange c'est le volume normal théorique qui a été pris comme unité; cela n'a toutefois aucune influence sur le résultat: seul le déplacement horizontal 0,010 en est affecté.

[3]) *Dissertation*, Leyde, 1899, p. 45.



1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
1
2
3
4
5
m=1,061
m=1,044
1,028
m=1,024
m=1,003
m=1
m=0,995
krp



d'anhydride carbonique, par l'application de la loi des états correspondants. Pour les petits volumes, où de petites erreurs dans la mesure des volumes affectent considérablement les pressions, j'ai déterminé au contraire les volumes qui correspondent aux pressions observées, et j'ai placé entre parenthèses les nombres ainsi obtenus.

TABLEAU.

Volume	Pression observée	Pression calculée	Volume	Pression observée	Pression calculée
	$t=15°,30$			$t=27°,30$	
			0,02079	41,87	41,85
			1688	48,78	48,70
0,02074	39,12	39,05	1305	57,80	57,75
1688	45,08	45,10	09190	69,85	69,85
1302	52,75	52,80	06470	79,80	79,95
1187	55,35	55,50	06120	81,25	81,55
1152	56,25	56,20	05700	83,05	83,05
02500	108,1	(0,002560)	04255	90,55	89,75
02471	111,3	(0,002540)	04219	90,85	90,05
	$t=21°,50$		04197	91,05	90,25
			04105	91,65	90,85
0,02071	40,63	40,65	04063	92,15	91,25
1880	43,56	43,55	03750	95,10	93,75
1691	46,97	46,90	03390	100,6	98,90
1495	50,90	50,90	02995	111,8	109,9
1302	55,45	55,35		$t=32°,10$	
1112	60,40	60,40	0,02074	42,98	43,00
09190	65,95	65,95	1880	46,36	46,30
02832	102,9	(0,002810)	1686	50,25	50,20
02782	105,2	(0,002780)	1494	54,65	54,60
02732	107,7	(0,002755)	1302	59,90	59,75
02675	112,6	(0,002725)	1106	66,05	65,90
			09190	72,95	72,95
			07235	81,35	81,30
			05310	90,90	90,90
			04190	99,40	98,55
			03377	111,9	110,6

J'ai suivi la même méthode pour déterminer les éléments critiques des mélanges $x = 0,0995$ et $x = 0,1990$, également supposés homogènes. A cause de la moindre étendue de la portion que ces réseaux avaient en commun avec le réseau d'anhydride carbonique, la correspondance semblait meilleure encore que dans le cas précédent. Pour le mélange $x = 0,0995$ la coïncidence s'obtenait par un déplacement parallèle de 0,061 dans le sens vertical, et de 0,020 vers la gauche. L'isotherme 26°,05 coïncidait avec l'isotherme 60° de l'anhydride carbonique. Je déduis de là $p_{xk} = 63,5$; $v_{xk} = 0,00144$ et $T_{xk} = 273°,6$ d'où $t_{xk} = 0°,3$.

Pour le mélange $x = 0,1990$ la portion commune aux deux diagrammes était trop restreinte pour déterminer les éléments critiques avec la même précision que dans les deux cas précédents. La coïncidence semblait la plus parfaite pour un déplacement de 0,128 dans le sens vertical et de 0,040 vers la gauche; de sorte que l'on a $p_{xk} = 54,8$ et $v_{xk} = 0,00465$. Dans cette situation les isothermes 31°,80 et 22°,80 couvraient respectivement les isothermes 100° et 90° d'anhydride carbonique, d'où l'on déduit pour T_{xk} les deux valeurs 249,0 et 248,4, dont l'accord est encore très satisfaisant; nous admettrons la valeur moyenne $T_{xk} = 248,7$, donc $t_{xk} = -24°,6$. La détermination des éléments critiques des autres mélanges était trop peu précise pour offrir quelque intérêt.

La loi des états correspondants exige que pour toute substance normale l'expression $\frac{RT_c}{p_c v_c}$ soit la même. Il était donc intéressant de calculer, pour chaque mélange, la valeur de l'expression $\frac{RT_{xk}}{p_{xk} v_{xk}}$ et de la comparer avec la valeur correspondante pour l'anhydride carbonique.

Je trouve en effet pour l'expression $\frac{RT_{xk}}{p_{xk} v_{xk}}$ [1]) sensiblement la

---

[1]) Pour R j'ai pris la valeur théorique 0,0036653, déduite du coefficient de dilatation de l'hydrogène: 0,0036627 d'après M. M. KAMERLINGH ONNES et BOUDIN (*Versl. d. Kon. Akad.*, 30 juin 1900, p. 240; *Communications*, n° 60, d. 29), en y appliquant la correction pour l'écart de la loi de MARIOTTE: 0.00069 d'après M. AMAGAT.

même valeur: 3,59 pour $x = 0$ [1]), 3,57 pour $x = 0,0494$, 3,55 pour $x = 0,0995$ et 3,57 pour $x = 0,1990$. Ce bon accord prouve encore que les mélanges considérés d'anhydride carbonique et d'hydrogène satisfont bien à la loi des états correspondants.

Nous pourrions maintenant nous proposer de faire servir les éléments critiques ainsi trouvés, au calcul des grandeurs a_x et b_x qui, d'après M. VAN DER WAALS, déterminent les propriétés des mélanges. Nous admettrons à cet effet avec M. KAMERLINGH ONNES [2]), qu'entre les constantes critiques et ces grandeurs a_x et b_x existent les relations:

$$T_{xk} = C_1 \frac{a_x}{b_x};\quad p_{xk} = C_2 \frac{a_x}{b_x^2},\quad v_{xk} = C_3\, b_x,$$

où C_1, C_2 et C_3 sont les mêmes constantes pour tous les corps simples et tous les mélanges; b_x est une constante caractéristique pour chaque corps simple ou mélange, et $a_x = \frac{K_x}{T}$, K_x étant une constante comme b_x. Si pour une seule substance les valeurs de K et b sont exactement connues, on connaît en même temps les valeurs des trois constantes C_1, C_2 C_3. Les valeurs trouvées jusqu'ici pour ces constantes sont encore incertaines; je m'en passerai en déterminant, pour chaque mélange le rapport des K_x et b_x aux grandeurs correspondantes K_{22} et b_{22} de l'anhydride carbonique.

Nous trouvons ainsi, puisque

$$K_x = \frac{1}{C_2 C_3^2} p_{xk}\, v^2_{xk}\, T_{xk} \qquad \text{et} \qquad b_x = \frac{v_{xk}}{C_3}:$$

pour $x = 0,0494$,	$\frac{K_x}{K_{22}} = 0,924$,	$\frac{b_x}{b_{22}} = 1,028$,
0,0995	0,858	1,052
0.1990	0.738	1,102

Les fonctions quadratiques proposées par M. VAN DER WAALS pour exprimer la variabilité de a_x et b_x avec x donnent:

[1]) Comme dans la *Comm.* N° 59*b* on s'est servi des éléments critiques de l'anhydride carbonique, directement déterminés par M. AMAGAT: $p_c = 72,9$, $v_c = 0,00426$, $T_c = 304,35$, on y a trouvé pour cette expression une valeur tant soit peu différente: $\frac{1}{0,29} = 3,45$.

[2]) *Versl. Kon. Akad.*, 30 juin 1900, p. 203; *Comm.*, No. 59*a*, p. 9.

$$\frac{K_x}{K_{22}} = \frac{K_{11}}{K_{22}} x^2 + 2\frac{K_{12}}{K_{22}} x(1-x) + (1-x)^2$$

et

$$\frac{b_x}{b_{22}} = \frac{b_{11}}{b_{22}} x^2 + 2\frac{b_{12}}{a_{22}} x(1-x) + (1-x)^2$$

Le nombre des mélanges pour lesquels nous venons de déterminer les rapports $\frac{K_x}{K_{22}}$ et $\frac{b_x}{b_{22}}$ est trop restreint pour qu'il soit possible d'en déduire avec certitude l'allure des fonctions K_x et b_x. Mais si nous admettons comme exactes les fonctions quadratiques [1]), il sera possible de déduire des observations les valeurs de $\frac{K_{12}}{K_{22}}$, $\frac{b_{12}}{b_{22}}$, et peut-être $\frac{K_{11}}{K_{22}}$ et $\frac{b_{11}}{b_{22}}$. En appliquant la méthode des moindres carrés je trouve en effet les équations

$$\frac{K_x}{K_{22}} = 1 - 1{,}40\,x + 0{,}18\,x^2, \text{ et}$$

$$\frac{b_k}{b_{22}} = 1 + 0{,}526\,x - 0{,}035\,x^2,$$

qu'il suffira maintenant d'identifier avec les équations quadratiques de M. VAN DER WAALS

J'obtiens ainsi:

$$\frac{b_x}{b_{22}} = 1{,}5\,x^2 + 2{,}53\,x(1-x) + (1-x)^2;$$

d'où $\frac{b_{12}}{b_{22}} = 1{,}265$ et $\frac{b_{11}}{b_{22}} = 1{,}5$. Les expériences de M. AMAGAT donnent, avec grande certitude, b_{11} (hydrogène pur) $= 0{,}00069$, d'où il résulterait b_{22} (anhydride carbonique pur) $= 0{,}00046$. Cette valeur est beaucoup plus petite que celle attribuée à b_{22} par M. VAN DER WAALS: 0,0023; mais elle est sensiblement celle que j'ai trouvé dans une note précédente [2]): 0,00045; et elle s'accorde aussi parfaitement avec la valeur 0,000456 que l'on déduit des constantes critiques, en partant de l'équation d'état de M. CLAUSIUS.

---

[1]) Si b_x est une fonction quadratique de x, il doit en être de même de v_{xk}, d'après M. M. KAMERLINGH ONNES et REINGANUM (*Versl. Kon. Akad.*, p. 218; *Comm.* n° 59*b* p. 31) cette relation n'est pas vérifiée dans les expériences de M. KUENEN.

[2]) *Versl. Kon. Akad.*, 31 mars 1900, p. 63; *Comm.*, No. 55, p. 7.

J'obtiens de même:

$$\frac{K_x}{K_{22}} = -0{,}22\,x^2 + 0{,}60\,x(1-x) + (1-x)^2;$$

d'où $\frac{K_{12}}{K_{22}} = 0{,}30$ et $\frac{K_{11}}{K_{22}} = -0{,}22$. La valeur négative de ce dernier rapport n'a évidemment aucune signification; elle prouve que l'extrapolation jusqu'à $x=1$ n'est pas suffisamment rigoureuse, mais s'accorde avec le fait que pour l'hydrogène pur la valeur de K_{11} est très petite. En posant par exemple $K_{11}=0$, on arrive à la formule

$$\frac{K_x}{K_{22}} = 0{,}56\,x(1-x) + (1-x)^2$$

qui donne, pour les mélanges considérés sensiblement les mêmes valeurs qui la formule précédente. Elle donne $\frac{K_{12}}{K_{22}} = 0{,}28$.

La relation qui doit exister entre les trois grandeurs K_{11}, K_{12}, et K_{22} est encore inconnue. Les relations les plus simples que l'on a proposées sont $K_{12} = \frac{1}{2}(K_{11}+K_{22})$ et $K_{12} = \sqrt{(K_{11}\,.\,K_{22})}$ [1]. ou bien

$$\frac{K_{12}}{K_{22}} = \frac{1}{2}\left(1+\frac{K_{11}}{K_{22}}\right) \text{ et } \frac{K_{12}}{K_{22}} = \sqrt{\frac{K_{11}}{K_{22}}}.$$

Bien qu'aucune de ces deux formules ne s'impose, il me semble pourtant que la seconde convient le mieux; pour $\frac{K_{12}}{K_{22}} = 0{,}28$ elle donne $\frac{K_{11}}{K_{22}} = 0{,}074$, valeur encore assez grande à la vérité, mais moins improbable que la condition $\frac{K_{12}}{K_{22}} > 0{,}50$ exigée par la première formule.

Quant à b_{12}, M. KUENEN [2]) lui a attribué la valeur tirée de l'équation $\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2}(\sqrt[3]{b_{11}} + \sqrt[3]{b_{22}})$, d'où $\sqrt[3]{\frac{b_{12}}{b_{22}}} = \frac{1}{2}\left(1+\sqrt[3]{\frac{b_{11}}{b_{22}}}\right)$; or, si l'on pose $\frac{b_{12}}{b_{22}} = 1{,}265$, on en déduit $\frac{b_{11}}{b_{22}} = 1{,}57$, en bon accord avec la valeur trouvée antérieurement.

---

[1]) Cette dernière relation a été employée par MM. BERTHELOT, GALITZINE, etc.

[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. 24, p. 691, 1897.

ZUR THEORIE DES KRAFTFELDES ELEKTRISCHER LADUNGEN, DIE SICH MIT UEBERLICHTGESCHWINDIGKEIT BEWEGEN

VON

TH. DES COUDRES.

H. A. LORENTZ hat jüngst [1]) darauf hingewiesen dass schon bei Kathodenstrahlen von leicht erreichbarer Geschwindigkeit durch magnetische Ablenkungsversuche die Frage gefördert werden kann: In wie weit sind die beobachteten Trägheitserscheinungen der Kathodenstrahlen elektromagnetischer Natur; in welchem Grade ist wägbare Materie an ihnen betheiligt? Unzweideutiger noch dürfte allerdings die Entscheidung ausfallen beim Studium der Elektrodynamik von Kathodenstrahltheilchen weit grösserer Geschwindigkeiten [2]).

Ja, wäre die gesammte Masse der Elektronen nur eine „scheinbare Masse", und in neuerer Zeit wird diese Möglichkeit wieder ernstlicher berücksichtigt [3]), so würden bei Erreichung und Ueberschreitung der Lichtgeschwindigkeit nach der MAXWELL'schen Theorie höchst merkwürdige Erscheinungen zu erwarten sein. Die durch die Energie des magnetischen Feldes definierte „scheinbare Masse" müsste nicht nur eine Funktion der Geschwindigkeit des fliegenden Theilchens sondern auch eine Funktion seiner Beschleunigung werden. Die scheinbare Masse, wenn man noch von einer solchen reden will, müsste abhängen

---

1) H. A. LORENTZ, *Physikalische Zeitschrift* 2, p. 78, 1900.

2) DES COUDRES, *Verh. d. phys. Ges.* zu Berlin 17, p. 60, 1898.

3) DES COUDRES, ib., p. 17.
DRUDE, *Drudes Annalen* 1, p. 566, 1900.
W. WIEN, Discussion auf der 72 Naturforscherversammlung in Aachen. *Phys. Zeitschr.* 2, p. 79, 1900.

von der Zeit während deren eine bestimmte Geschwindigkeit der Ladung bereits besteht, denn die elektromagnetische Energie strahlt ja erst allmählig in den Raum aus. Nicht nur zur Erzeugung sondern auch zur Konstanthaltung einer bestehenden Convectionsgeschwindigkeit grösser als die Lichtgeschwindigkeit würde erhebliche äussere Arbeit gefordert werden.

Derartige Gedanken finden wir schon im Jahre 1888 [1]) vermuthungsweise von HEAVISIDE ausgesprochen und später weiter entwickelt. Wenn man dem Probleme der Erzeugung von Kathodenstrahlen möglichst grosser Geschwindigkeit trotzdem bisher noch nicht näher zu treten versucht hat, so liegt das wohl nicht nur an den experimentellen Schwierigkeiten: es handelt sich um Herstellung genügend „harter" Vacuumröhren, die das für Beschleunigung über Lichtgeschwindigkeit nöthige Potentialgefälle aushalten [2]). Entmuthigend war vielmehr auch der Umstand dass die anderen Theoretiker, welche sich mit dem Gegenstande befasst haben, im Gegensatze zu HEAVISIDE die Ansicht vertraten: nach den MAXWELL'schen Gleichungen sei es überhaupt unmöglich einem geladenen Körper grössere als Lichtgeschwindigkeit zu ertheilen [3]); es erfordere das unendliche Energiemengen.

Nachdem J. J. THOMSON in Anknüpfung an Kathodenstrahlenversuche von CROOKES und von GOLDSTEIN Näherungsformeln für die Wirkung fliegender elektrischer Theilchen auf einander und für ihr Verhalten im Magnetfelde bei Geschwindigkeiten klein gegen die Lichtgeschwindigkeit abgeleitet hatte [4]), gab HEAVISIDE zuerst [5]) die strenge Lösung der Aufgabe: dielectrische Verschiebung $\mathfrak{d}$ [6]) mit den Componenten $\mathfrak{d}_x$, $\mathfrak{d}_y$, $\mathfrak{d}_z$ und magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ mit den Componenten

[1]) O. HEAVISIDE, *Electrical Papers II*, Londen 1892, p. 494.

[2]) Versuche nach dieser Richtung im Göttinger Laboratorium haben noch nicht zu befriedigendem Resultate geführt.

[3]) J. J. THOMSON, *Recent researches in Electricity and Magnetism*, Oxford 1893 p. 21.

C. SEARLE, *Phil. Mag.* (5) 44, p. 341, 1897.

[4]) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.* (5) 11, p. 229, 1881.

[5]) O. HEAVISIDE, *Phil. Mag.*, April 1889; vergleiche auch *Electr. Pap.*, Vol. II, p. 495; und *Electromagnetic Theory*, London, Vol. II, § 164.

[6]) Wir bedienen uns der LORENTZ'schen Bezeichnungen in seinem „Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern", Leiden 1895. Deutsche Buchstaben stellen Vektorgrössen dar.

$\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{H}_z$ zu berechnen, wenn sich ein electrisches Quantum E auf der x-Axe mit konstanter Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_0$ bewegt, sofern $\mathfrak{v}_0$ nur nicht grösser als die Lichtgeschwindigkeit V ist.

$$(1) \quad \begin{cases} \mathfrak{d}_x = -k^2 \frac{\partial \omega}{\partial x}, & \mathfrak{H}_x = 0, \\ \mathfrak{d}_y = -\frac{\partial \omega}{\partial y}, & \mathfrak{H}_y = 4\pi \mathfrak{v}_0 \frac{\partial \omega}{\partial z}, \\ \mathfrak{d}_z = -\frac{\partial \omega}{\partial z}, & \mathfrak{H}_z = -4\pi \mathfrak{v}_0 \frac{\partial \omega}{\partial y}, \end{cases}$$

$$(2) \quad \omega = \frac{E}{4\pi \sqrt{x^2 + r^2 k^2}}, \quad \mathfrak{v}_0 < V,$$

wo k und r Abkürzungen sind:

$$k = \sqrt{1 - \left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2},$$

$$r^2 = x^2 + y^2,$$

und das Coordinatensystem mit dem elektrischen Punkte fest verbunden, also mit ihm fortrückend vorausgesetzt ist. Zum gleichen Resultate gelangten auf mehr oder minder verschiedenen Wegen J. J. THOMSON [1]), SEARLE [2]), LORENTZ [3]). Immer war bei den Ableitungen $\mathfrak{v}_0 < V$ vorausgesetzt.

Dass nicht etwa trotzdem Gleichungen (1) und (2) auch für

$$(3) \quad \mathfrak{v}_0 > V, \quad k = i\sqrt{\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2 - 1} = is$$

ohne Weiteres das Feld einer mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_0$ fliegenden Ladung darstellen können, das ist schon aus folgendem Umstande ersichtlich, auf den ebenfalls HEAVISIDE hinweist. Die Gleichungen liefern reelle Werthe der magnetischen Kraft für den gesammten Innenraum des Doppelkegels

$$(4) \quad r^2 = \frac{1}{s^2} \cdot x^2$$

---

[1]) J. J. THOMSON, *Phil. Mag.* Juli 1889 und 16 März 1891.

[2]) SEARLE, *Phil. Trans.* A. vol. 187, p. 686, 1896.

[3]) H. A. LORENTZ, „*Versuch....*" p. 37, 1895.

oder für alle Punkte $\frac{x^2}{r^2} > s^2$, während doch offenbar ein elektrisches Theilchen, welches mit Ueberlichtgeschwindigkeit fortschreitet, vor sich

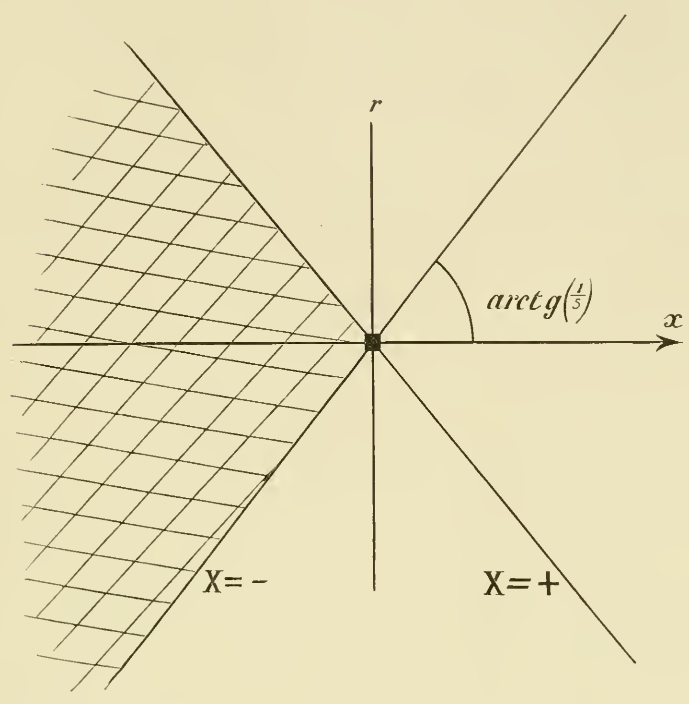


Fig. 1.

das heisst für $x > 0$ nach der MAXWELL'schen Theorie keine electrodynamischen Wirkungen ausüben kann.

Mit Hülfe der Methode der Widerstandsoperatoren fand HEAVISIDE dann 1890 eine allgemeinere Lösung. Ihre Aussagen für den Fall $\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0 = \text{const} > V$ „beschreibt" er im Jahre 1892 [1]): der gesammte ausserhalb des hinteren Kegels gelegene Raum ist auszuschliessen; in dem Kegelraum $\frac{x^2}{r^2} = s^2$, $x > 0$ aber ist Ausdruck (2) für ω zu verdoppeln. Wir hätten also

$$\omega = \frac{E}{2\pi\sqrt{x^2 - r^2 s^2}}, \quad \mathfrak{v}_0 > V \tag{5}$$

[1]) O. HAEVISIDE, *El. Papers II*, p. 516.

zu setzen. Aus Raummangel wird auf eine Begründung der Formel an angegebener Stelle zunächst verzichtet; die mathematische Ableitung lasse sich nicht „in wenigen Worten" geben. Auch in einer gegen den Einwand von SEARLE, J. J. THOMSON, FITZ GERALD und FLEMING gerichteten sonst sehr überzeugenden Vertheidigung [1]) seiner Grundanschauungen, die HEAVISIDE der Physical Society im Jahre 1898 vorlegte, schiebt er eine explicite Darlegung der mathematischen Theorie des Problems hinaus. Ihre Publication ist erst diesen Sommer [2]) erfolgt. So sehr wir die HEAVISIDE'schen Gedankengänge bewundern müssen; bequem landläufiger Weg ist seine Mathematik hier nicht. In Erkenntnis der Fremdartigkeit und Schwierigkeit der Deductionen giebt HEAVISIDE darum auch ausser der directen Ableitung von Formel (5) aus der „operational solution" noch eine elementarere indirecte Begründung der Richtigkeit der Gleichung. Aber auch diese indirecte Begründung schliesst der Verfasser mit den charakteristischen Worten: „Das scheint viel Lärm um Nichts zu sein, aber weiss Jemand einen einfacheren Weg?"

Unter diesen Umständen möchte es am Platze sein darauf hinzuweisen, dass wir H. A. LORENTZ ein analytisches Theorem verdanken, welches das Gebiet der Kathodenstrahlenelektrodynamik in überraschendem Umfange zu beherrschen gestattet und das auch im Falle des HEAVISIDE'schen Problemes der Convection mit Ueberlichtgeschwindigkeit überraschend leicht zum Ziele führt.

H. A. LORENTZ leitet den Satz, um den es sich handelt, in seiner „Theorie électrique de MAXWELL et son application aux corps mouvants, Leide 1892" pag. 119 ab [3]). Der Satz sagt aus: Die Funktion

$$\chi = -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{1}{R} F\left(x', y', z', t - \frac{R}{V}\right) d\tau' \tag{7}$$

ist eine Lösung der Differentialgleichung

$$V^2 \nabla^2 \chi - \frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2} = F(x, y, z, t), \tag{8}$$

wo V eine Constante, ∇^2 die LAPLACE'sche Operation $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$,

[1]) O. HEAVISIDE, *Electrician*, 14 Jan. 1898 g. 379.

[2]) O. HEAVISIDE, *Electrician*, 8 Juni 1900, p. 245 und 13 Juli, p. 445.

[3]) Siehe auch H. A. LORENTZ „Versuch" p. 51.

F eine gegebene endliche und stetige Funktion der unabhängigen Variabelen x, y, z, t bezeichnet; das Volumintegral ist über alle Raumelemente $d\tau'$ zu erstrecken in denen F nicht verschwindet; R bedeutet die Entfernung des Aufpunktes x, y, z vom Orte $x' y' z'$ des Volumelementes $d\tau'$.

Auf Gleichungen des Typus (8) werden wir immer direct geführt, wenn wir in den MAXWELL'schen Feldgleichungen HEAVISIDE-HERTZ'scher Form für den Fall der Existenz von Convectionsströmen, nicht aber von Leitungsströmen, die Trennung der elektrischen und der magnetischen Grössen in bekannter Weise [1]) vornehmen. Die MAXWELL'schen Fundamentalgleichungen schreiben sich in Vectorsymbolen

$$\left.\begin{array}{ll} (9) & Rot\,\mathfrak{H} = 4\pi\,(\rho\,\mathfrak{v} + \dot{\mathfrak{D}}) \\ (10) & -4\pi\,V^2\,Rot\,\mathfrak{D} = \dot{\mathfrak{H}} \end{array}\right\},$$

$$\left.\begin{array}{ll} (11) & Div\;\mathfrak{d} = \rho \\ (12) & Div\,\mathfrak{H} = 0 \end{array}\right\};$$

ρ ist die elektrische Raumdichte, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit der räumlichen Ladungen

$$(13) \qquad \rho\,.\,\mathfrak{v} = \mathfrak{C}$$

also die Convectionsstromdichte (nach Grösse und Richtung). Die Punkte über $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ bedeuten Differentialquotienten nach der Zeit (Schwellungen der Vectoren nach WIECHERT's [2]) Vorschlag)

$$Rot(10) = \frac{\partial(9)}{\partial t} \text{ und } Rot(9) = -\frac{1}{V^2}\frac{\partial(10)}{\partial t} + Rot\,(4\pi\rho\,\mathfrak{v})$$

liefern unter Berücksichtigung von (11) und (12) und bei Benutzung der Satzes

$$Rot\,Rot = \nabla\,(Div) - \nabla^2$$

wo ∇ das maximale räumliche Gefälle mit den Componenten $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$, oder den HAMILTON'schen Operator bezeichnet:

---

[1]) Siehe z. B. etwa FÖPPL, „*Einführung in die* MAXWELL'sche *Theorie*. Leipzig 1894" p. 379.

[2]) E. WIECHERT, *Wied Ann.* 59, p. 284, 1896.

$$(14) \qquad \left(V^2\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{d} = V^2\nabla\rho + \frac{\partial(\rho\mathfrak{v})}{\partial t}$$

und

$$(15) \qquad \left(V^2\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{H} = -4\pi V^2 \, Rot\,(\rho\mathfrak{v})$$

Jede dieser Formeln stellt drei LORENTZ'sche Gleichungen dar, denn rechts stehen nur bekannte Dinge falls die Bewegung sämmtlicher Elektricitätsmengen also ρ und $\mathfrak{v}$ für jeden Ort und jede Zeit gegeben sind. Aber gerade für den Fall der Ortsänderung mit constanter Raumdichte ρ geladener, mehr oder weniger scharf abgegrenzter Körper ist die Form der rechten Seiten nicht bequem.

Die Operationen ∇ und ∇^2 enthalten räumliche Dichtegefälle; in (14) kommen rechts auch noch Differentialquotienten nach der Zeit vor. Beide Arten Gefälle sind nur an den Grenzen der geladenen Körper von Null verschieden, würden hier aber bei streng diskontinuierlich im Raume vertheilten Ladungen nach unendlich convergieren. Die Unbequemlichkeit, in den LORENTZ'schen Volumintegralen durch Integration per Partes nachher erst Oberflächenintegrale absondern und sonstige Umformungen vornehmen zu müssen, diese Unbequemlichkeit lässt sich jedoch einfach umgehen [1]).

Wir beachten die Vertauschbarkeit der Reihenfolge der Differentiationen

$$(16) \qquad \frac{\partial\left\{\left(V^2\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\chi\right\}}{\partial s} = \left(V^2\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\frac{\partial\chi}{\partial s},$$

wo s eine beliebige von den unabhängigen Variabelen der Funktion χ bezeichnen soll, in unseren Falle also x oder y oder z oder t.

Gleichungen (14) und (15) können demgemäss unter Einführung einer scalaren Hülfsfunktion $F(x, y, z, t)$ und einer gerichteten Hülfsfunktion $\mathfrak{G}(x, y, z, t)$ ersetzt werden durch

$$(17) \qquad \mathfrak{d} = \frac{-1}{4\pi}\left(\nabla F + \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2\mathfrak{G}}{\partial t^2}\right), \quad \mathfrak{H} = Rot\,\mathfrak{G}.$$

$$(18) \qquad \left(V^2\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)F = \rho, \quad \left(V^2\nabla^2 - \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\mathfrak{G} = \mathfrak{C}$$

[1]) Vergleiche auch z. B. LORENTZ, „Versuch" p. 36.

mit den LORENTZ'schen Lösungen

$$(19)\qquad \begin{cases} F = \displaystyle\int \frac{\rho\left(x', y', z', t - \frac{R}{V}\right)}{R} d\tau', \\ \mathfrak{S} = \displaystyle\int \frac{\mathfrak{C}\left(x', y', z', t - \frac{R}{V}\right)}{R} d\tau'. \end{cases}$$

Die Ergebnisse (17) und (19) gelten ganz allgemein für beliebige krummlinige ungleichförmige Bewegungen.

Wir dagegen haben uns jetzt auf den Specialfall zu beschränken, dass ein Körper von der elektrischen Raumdichte ρ_0 in Richtung der x Axe mit der constanten Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_0$ fortrückt. Von Oberflächendichte zu reden oder den geladenen Körper, der uns ein Kathodenstrahlteilchen repräsentieren soll, leitend anzunehmen entspräche nicht unserer Neigung, umgekehrt die metallische Leitung auf Electronenbewegungen zurückzuführen.

$$(20)\qquad \mathfrak{v}_x = \mathfrak{v}_0, \quad \mathfrak{v}_y = 0, \quad \mathfrak{v}_z = 0, \quad \mathfrak{C} = \rho\,\mathfrak{v}_0, \quad \mathfrak{S} = F\,\mathfrak{v}_0.$$

Es gilt nur noch Auswerthung des Volumintegrales:

$$F = \int \frac{\rho\left(x', y', z', t - \frac{R}{V}\right)}{R} d\tau'$$

Die Dichte ρ ist allenthalben Null ausser in dem Raume, den der Körper gerade einnimmt. Zur Zeit t sei dies Gebiet, wo

$$\rho = \rho_0$$

ist, von der Fläche C begrenzt. Man hat die wieder eine geschlossene Fläche D bildende Gesammtheit der Punkte zu suchen, an denen sich die Oberflächenpunkte C zur Zeit $t - \Theta$ befanden. Θ ist definiert durch die Relation

$$(21)\qquad \Theta = \frac{R_{(t-\Theta)}}{V}$$

wo $R_{(t-\Theta)}$ wieder die Entfernung vom Aufpunkte bedeutet. Die Zeit

Θ — wir könnten sie etwa Unterwegszeit oder Latenszeit nennen — ist somit für jeden Punkt des geometrischen Ortes C eine andere auch bei fest gehaltenem Aufpunkte. Ist so der Raum D ermittelt worden

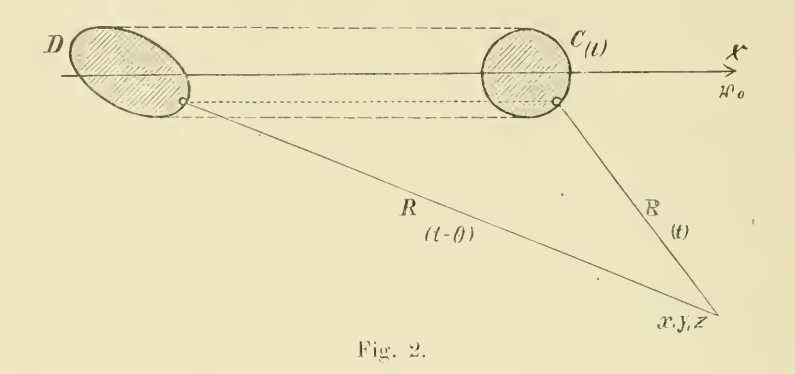


Fig. 2.

dann wird F einfach das Newton'sche Potential dieses mit der Dichte ρ_0 erfüllt gedachten Raumes auf den Punkt x, y, z, für welchen F bestimmt werden soll. Unser Körper beschränke sich weiter auf einen materiellen Punkt, das heisst die Fläche C sei so beschaffen dass es nur noch auf das von ihr eingeschlossene Volumen $d\tau'$, nicht mehr auf ihre

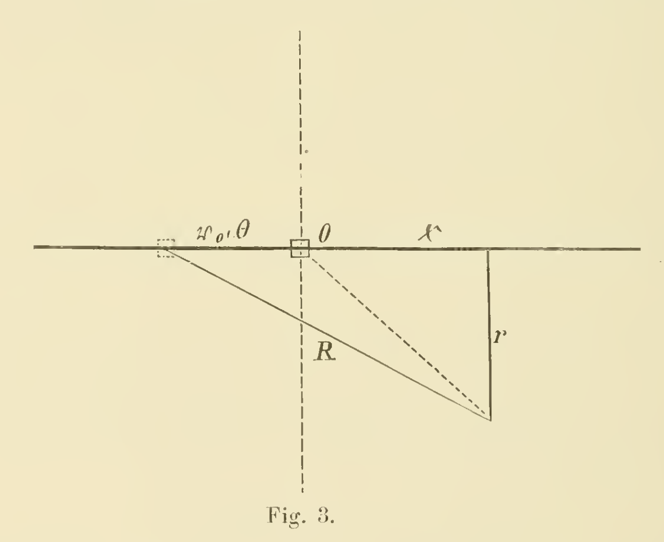


Fig. 3.

Gestalt, ankommt. Auch die Gestalt von D wird dann gleichgültig. Nur das ist zu beachten, dass das Volumen von D dann nicht etwa $d\tau'$ sondern

$$d\tau'\left(1-\mathfrak{v}_0\,\frac{\partial\Theta}{\partial x}\right)=d\tau'\left(1+\mathfrak{v}_0\,\frac{\partial\Theta}{\partial x}\right)$$

beträgt. Eine Ladung $\rho\,.\,d\tau = E$ wirkt nicht nur scheinbar von anderem Orte aus sondern auch mit einer um

$$1+\mathfrak{v}_0\,\frac{\partial\Theta}{\partial x} \tag{22}$$

den Volumdilatationsfactor der Hülfstransformation, veränderten Electricitätsmenge.

Verlegen wir den Anfangspunkt des mit der Ladung fortrückenden Coordinatensystemes in die Ladung, so schreibt sich die Unterwegszeitgleichung (21) gemäss Figur 3.

$$V^2\Theta^2 = r^2 + (x+\mathfrak{v}_0\,\Theta)^2, \tag{23}$$

also

$$\Theta = \frac{1}{V}\,\frac{1}{1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2}\left\{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\,x \pm \sqrt{x^2+\left(1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2\right)r^2}\right\} \tag{24}$$

und somit

$$R = \Theta\,V = \frac{1}{1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2}\left\{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\,x \pm \sqrt{x^2+\left(1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2\right)r^2}\right\}, \tag{25}$$

$$\frac{\partial\Theta}{\partial x} = \frac{1}{V}\,\frac{1}{1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2}\left\{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\,x \pm \frac{x}{\sqrt{x^2+\left[1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)\right]r^2}}\right\}. \tag{26}$$

Schliesslich

$$F = \frac{E\left(1+\mathfrak{v}_0\,\frac{\partial\Theta}{\partial x}\right)}{R} = \frac{E}{\sqrt{x^2+\left[1-\left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V}\right)^2\right]r^2}} = \frac{E}{\sqrt{x^2+k^2\,r^2}}. \tag{27}$$

Dies, sowie Werth (20) für $\mathfrak{G}$, hat man in (17) zu substituieren und

dabei zu berücksichtigen dass an Stelle des auf ein festes Coordinatensystem bezogenen $\frac{\partial}{\partial t}$ jetzt $-\mathfrak{v}_0 \frac{\partial}{\partial x}$ tritt. Man erhällt dann

$$
(28) \qquad \left\{
\begin{aligned}
\mathfrak{d}_x &= \frac{-k^2}{4\pi} \frac{\partial F}{\partial x}, & \mathfrak{H}_x &= 0, \\
\mathfrak{d}_y &= \frac{-1}{4\pi} \frac{\partial F}{\partial y}, & \mathfrak{H}_y &= \mathfrak{v}_0 \frac{\partial F}{\partial z}, \\
\mathfrak{d}_z &= \frac{-1}{4\pi} \frac{\partial F}{\partial z}, & \mathfrak{H}_z &= \mathfrak{v}_0 \frac{\partial F}{\partial y}.
\end{aligned}
\right.
$$

Die Formeln (28) und (27) sind identisch mit Formeln (1) und (2). Statt F braucht nur $4\pi\omega$ geschrieben zu werden.

Dies Resultat enttäuscht uns. Der Ausdruck (2) für eine dem von SEARLE so genannten „electrischen Convectionspotential" proportionale Grösse bedurfte keiner neuen Bestätigung. Was Noth thut ist vielmehr ein Nachweis der physikalischen Gültigkeitsgrenzen von Gleichung (2) und insonderheit die Beantwortung der Frage: ob und warum diese Gleichung etwa für $\mathfrak{v}_0 > V$ verändert werden muss. Von alle dem schweigt Relation (27). Aber wir haben einen Fehler begangen. Wir haben über den eigentlich springenden Punkt der Integrationsmethode über die Latenszeitgleichung (23) zu rasch hinweggerechnet.

Zum Werthe des Integrales F oder, anders ausgedrückt, zum electromagnetischen Zustande des Aufpunktes x, y, z zur Zeit t tragen alle diejenigen Raumpunkte bei an denen sich zu irgend einer Zeit $t - \Theta$ Electricität befunden hat, unter Θ jeden Zeitwerth verstanden welcher der Gleichung (23) genügt. „Befunden hat", das heisst nur Orte von Ladungen die positiven Werthen von Θ entsprechen dürfen in F aufgenommen werden. Negative Werthe von Θ sind Zukunft.

Nun ist (23) eine Gleichung zweiten Grades mit den Lösungen

$$\Theta_1 = \frac{1}{V} \frac{1}{k^2} \left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V} x + \sqrt{x^2 + k^2 r^2} \right)$$

$$\text{und} \quad \Theta_2 = \frac{1}{V} \frac{1}{k^2} \left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V} x - \sqrt{x^2 + k^2 r^2} \right)$$

$$k^2 = 1 - \left(\frac{\mathfrak{v}_0}{V} \right)^2.$$

Wir diskutieren

Fall $\mathfrak{v}_0 < V$.

Das Vorzeichen von Θ hängt nur von dem Vorzeichen der Quadratwurzel ab. Es giebt nur eine wirklich in der Vergangenheit liegende Unterwegszeit und zwar die dem positiven Wurzelzeichen entsprechende. F hat also den Werth (27).

Fall $\mathfrak{v}_0 > V$.

Für alle Aufpunkte $\frac{x^2}{r^2} < -k^2$, die ausserhalb des Kegels (4) vom halben Kegelwinkel $arctg\ (\frac{1}{x})$ gelegen sind, giebt es überhaupt keine reellen Latenszeiten.

Für das Innere derjenigen Kegelhälfte, bei der x positiv ist, giebt es keine positive Wurzel von Θ, also keine in die Vergangenheit sich erstreckende Latenszeit. F, $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{H}$ sind auch hier Null.

Für $x =$ negativ dagegen ist sowohl Θ_1 als Θ_2 reell und positiv. Wir müssen über zwei wirksame Räume D, beziehungsweise über zwei verschiedene Volumelemente $d\tau'_{(t-\Theta)}$, integrieren, zwei Volumelemente, die in verschiedenen Entfernungen R liegen und verschiedene Volumänderungsfactoren $\left(1 + \mathfrak{v}_0 \frac{\partial\Theta}{\partial\tau}\right)$ haben. Jeder Aufpunkt im Gebiete des hinteren Kegels wird gleichzeitig von zwei aus verschiedener Richtung anlangenden Wirkungen getroffen. In Buchstaben:

$$F = \frac{\rho d\tau'_1}{R_1} + \frac{\rho d\tau'_2}{R_2} = \frac{E\left(1 + \mathfrak{v}_0 \frac{\partial\Theta_1}{\partial x}\right)}{R_1} + \frac{E\left(1 + \mathfrak{v}_0 \frac{\partial\Theta_2}{\partial x}\right)}{R_2}$$

$$= E\frac{1 + \frac{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}x}{\sqrt{x^2 + k^2 r^2}}}{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}x + \sqrt{x^2 + k^2 r^2}} + E\frac{1 - \frac{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}x}{\sqrt{x^2 + k^2 r^2}}}{\frac{\mathfrak{v}_0}{V}x - \sqrt{x^2 + k^2 r^2}}$$

$$= \frac{2E}{\sqrt{x^2 + k^2 r^2}}$$

oder, statt F wieder $4\pi\chi$ geschrieben,

$$(29) \qquad \frac{F}{4\pi} = \omega = \frac{E}{2\pi\sqrt{x^2 - r^2 s^2}}.$$

Das ist Gleichung (5). Der LORENTZ'sche Satz führt also in der That zur HEAVISIDE'schen Endformel für das Feld elektrischer Ladungen, die sich mit Ueberlichtgeschwindigkeit bewegen.

Er gewährt überdies einen klaren Einblick in den physikalischen Mechanismus des Vorganges im Gegensatze zum Feldmechanismus electrischer Convection bei geringerer als Lichtgeschwindigkeit.

Göttingen, 6 November 1900.

DIE REDUCIRTEN GIBBS'SCHEN FLÄCHEN

VON

H. KAMERLINGH ONNES.

Mitteilung n°. 66 aus dem physikalischen Institut in Leiden.

---

§ 1. Wenn man nach einer Bemerkung meines hochverehrten Freundes, H. A. LORENTZ, die Entropie vom kritischen Punkte aus zählt [1]), so werden die Formeln von RIECKE [2]) für die Entropie und für das thermodynamische Potential, berechnet nach der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung, und ausgedrückt in den reducirten Grössen (Druck dividirt durch kritischen Druck u. s. w.) für alle Körper mit demselben Verhältniss der spezifischen Wärmen c_p und c_v dieselben.

Allgemein wurde von mir aus dem früher [3]) von mir aufgestellten Satz, dass Körper in übereinstimmenden Zuständen sich in mechanisch ähnlichen Bewegungen befinden, abgeleitet, dass alle normalen Körper mit gleicher Anzahl aequivalenter Freiheitsgrade im Molecül thermodynamisch unter sich ähnlich und mit solchen von anderer Zahl nicht ähnlich sind [4]).

Als Beispiel der Anwendung dieses Satzes auf thermodynamisch ähnliche Körper sagte ich voraus, dass Wasserstoff und die andern

---

[1]) *Zittingversl. Kon. Akad. v. W.* Amsterdam Jan. '96, p. 238 Fussnote. Commun. fr. the physical laboratory Leiden n° 23, p. 6. Fussnote 1896.

[2]) *Wied. Ann.* Bd. 53. p. 379. 1894.

[3]) *Verh. Kon. Akad. v. Wet.* 1881. *Arch. d. Sc. Néerl.* Tome XXX.

[4]) Commun. n° 23, p. 5. Daselbst loc. cit p. 7. werden auch die in dieser Frage grundlegenden Resultate von VAN DER WAALS angeführt.

zweiatomigen Gase ein Umkehrpunkt des THOMSON-JOULE-effects zeigen werden und zwar bei übereinstimmenden Zuständen [1]).

Als Beispiel der Anwendung auf thermodynamisch nicht ähnliche Zustände führte ich an, dass der Umkehrpunkt des Zeichens der spezifischen Wärme gesättigter Dämpfe bei thermodynamisch nicht ähnlichen Körpern nicht bei übereinstimmenden Temperaturen gefunden werden würde. [2])

Für alle Körper, welche nach diesem Satze zu einer selben thermodynamischen Gruppe gehören, werden die reducirten GIBBS'schen Flächen (die Energie, ε, Entropie, η, Volumen, v, Fläche construirt mit den reducirten Werthen von Energie und Volumen und mit dem von dem kritischen Zustande, oder einem andern übereinstimmenden Zustande aus gezählten Entropie ausgedrückt in den reducirten Grössen) dieselben sein. Für zwei verschiedene Gruppen werden diese reducirten Flächen aber nicht ähnlich sein.

Im Folgenden beabsichtige ich etwas beizutragen zur Charakterisirung der verschiedenen Typen der GIBBS'schen reducirten Flächen. Ich beschränke mich dabei auf die Dampf-Flüssigkeit-Falte und fasse von dieser wieder nur die sie bestimmende Connode ins Auge.

§ 2. Bei der Construction der GIBBS'schen Fläche für irgend einen Körper wird man wohl immer von der Zustandsgleichung in der Form $p = f(v, T)$, p Druck, T absolute Temperatur, v Volumen der molecülaren Quantität ausgehen.

Indem man mit Hülfe derselben

$$\varepsilon = \int \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv + \int c_v \, dT,$$

wo c_v die moleculare specifische Wärme bei constantem Volumen, dessen Gesetz im idealen Gaszustande (oder bei irgend einem andern constanten Volum) wir bekannt voraussetzen, und ebenso

---

[1]) loc. cit. p. 16. Seitdem ist dies von WITKOWSKI u. a. auch bemerkt worden. Das schon 1873 von VAN DER WAALS (Continuiteit p. 110) die (auch von mir angeführte) Formel für die Berechnung des JOULE THOMSON effects gegeben ist, hat z. B. vor Kurzem noch LOVE, *Phil. Mag.* 5, 48 p. 106 1890 übersehen.

[2]) Entgegen einer Annahme von NATANSON. Meine Ansicht wurde näher bestätigt durch die von MATHIAS angegebenen Zahlen. (*Ann. d. Toul.* X. p. 46).

$$\eta = \int \frac{dp}{dT} dv + \int \frac{c_v}{T} dT$$

ausrechnet und in ε und η einen bestimmten Werth von T einführt, bekommt man in ε_T und η_T die Projection auf die εv und ηv Ebene der auf der GIBBS'schen Fläche gezogenen Isotherme für T. Dieselbe ist eine Raumcurve, welche die Stellen gleicher Neigung der Fläche gegen die εv Ebene (deren Tangens $= T$) vereint.

Man kann sich die ganze GIBBS'sche Fläche aus diesen Isothermen aufgebaut denken; kennt man jede dieser Curven und denkt man dieselben noch parallel an sich selbst in der ε und η Richtung verschiebbar, so hat man die Schnittpunkte einer jeden Isotherme mit irgend einer Ebene $v =$ const. dem $\int c_v dT$ und dem $\int \frac{c_v}{T} dT$ entsprechend an die richtige Stelle zu schieben.

Die Berührungspunkte der T entsprechenden Berührungsebene an die GIBBS'schen Fläche, welche die coexistirenden Dampf und Flüssigkeitsphase bestimmen, können mit Hülfe des MAXWELL-CLAUSIUS'schen Criteriums für jede Isotherme, also auch ohne Mithülfe der Fläche bestimmt werden [1]). Dies kommt auf das nämliche heraus wie die sich aus der Kenntniss, dass die Isothermen Curven gleicher Neigung ($arctg = T$) gegen die εv Ebene sind, ergebende Construction. Bei dieser werden ja von der Isotherme aus Linien mit der gleichen Neigung ($arctg = T$) nach der εv Ebene gezogen und eine Doppel-tangente an die daselbst durch die Schnittpunkten mit diesen Linien gebildete Curve $\varepsilon - T\eta = \psi = - \int pdv$ gesucht. Man darf bei dieser Construction der Werthe von v_1 und v_2 von einer zum $\int$ additiven Temperaturfunction absehen, m. a. W. die Curve sich selbst parallel der ε Achse verschoben zeichnen. Hat man auf die verschiedenen Isothermen, als parallel der $\eta\varepsilon$ Ebene und parallel an sich selbst verschiebbare Curven gedacht, die Punkten v_1 und v_2 markirt, so findet man die zwei entsprechenden zusammen gehörenden Punkte auf der Connode, indem man diese Isothermen in der oben angegebenen Weise in die richtige Lage schiebt. Ebenso wird die Berührungssehne, welche die entsprechenden Punkte der Connode verbindet der Richtung und Grösse nach

[1]) Vergl. VAN DER WAALS, *Verh. Kon. Akad. v. Wet.* 1880 p. 2.

gegeben durch die Verbindungssehne der auf der einzelnen Isotherme gefundenen Punkte v_1 und v_2 und wird dieselbe mit der Isotherme an der richtigen Stelle gebracht.

Die Auffindung dieser Connode ist also ein ganz anderes Problem als das der Bestimmung der Connode auf der VAN DER WAALS'schen ψ Fläche, welches ich in Mitth. N° 59[1] graphisch gelöst habe. Bei jenem Problem sind uns die Linien gleicher Neigung nicht von vorn herein in einfacher Weise gegeben und ist also die Fläche ein unumgängliches Hülfsmittel um die coëxistirenden Phasen kennen zu lernen.

§ 3. Im allgemeinen sind die Isothermen für verschiedene Temperaturen Linien verschiedener Form und muss also jede für sich gezeichnet und an ihre Stelle gebracht werden. Einfacher gestaltet sich die Sache wenn die Zustandsgleichung in die Form $p = A\,T + B$ gebracht werden kann, wo A und B Volumfunctionen, aber keine Temperaturfunctionen sind. RAMSAY und YOUNG haben in vielen Fallen ein ziemlich guten Anschluss an Beobachtungen mit Isothermen dieser Form erhalten. Es ist also wohl angewiesen dieselben, als eine geeignete erste Annäherung darstellend, hier etwas ausführlicher zu betrachten unter der gleichzeitigen Annahme dass c_v für grosse (in diesem Falle also für alle) Volumina unabhängig von der Temperatur ist.

Wir können zunächst bei Einführung des kritischen Druckes p_k, des reducirten Druckes π, des kritischen Volumens v_k, des reducirten Volumens ω, der kritischen Temperatur T_k und der reducirten Temperatur τ, schreiben:

$$\pi = \mathfrak{A}\tau + \mathfrak{B}$$

und ebenso

$$-\Psi = \int \mathfrak{A}\tau\, d\omega + \int \mathfrak{B}\, d\omega$$

indem wir auch die reducirten Grössen, welche an Stelle von A und B und ψ treten, durch $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, Ψ angeben. Es sollen dann weiter ω_1 und ω_2 die reducirten Volumina der aus den Berührungspunkten der Doppeltangente an ψ gefundenen coëxistirenden Phasen sein.

In irgend einem Zustande ist ganz allgemein wenn k sich auf den kritischen Zustand bezieht, und V ein so grosses Volumen angiebt dass man dabei den Körper im idealen Gaszustande denken kann

$$\varepsilon_{vT} - \varepsilon_\varkappa = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

wenn

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{vT_\varkappa} - \varepsilon_\varkappa + \varepsilon_{vT} - \varepsilon_{VT} = \int\limits_{v_\varkappa}^{V}\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)_{T_\varkappa} dv + \int\limits_{V}^{v}\left(T\frac{dp}{dT} - p\right)_{T} dv$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{VT} - \varepsilon_{VT_\varkappa} = \int\limits_{T_\varkappa}^{T} c_V\, d\tau.$$

Ebenso

$$\eta_{VT} - \eta_\varkappa = \eta_1 + \eta_2$$

wenn

$$\eta_1 = \eta_{VT_\varkappa} - \eta_\varkappa + \eta_{vT} - \eta_{VT} = \int\limits_{v_\varkappa}^{V}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_\varkappa} dv + \int\limits_{V}^{v}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T} dv$$

$$\eta_2 = \eta_{vT} - \eta_{VT_\varkappa} = \int\limits_{T_\varkappa}^{T} \frac{c_v}{T}\, dT.$$

Sind also $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ und c_v unabhängig von τ, so wird mit unseren Voraussetzungen

$$\varepsilon_1 = p_\varkappa v_\varkappa \int\limits_1^\omega \left(\tau\frac{d\pi}{d\tau} - \pi\right) d\omega = p_\varkappa v_\varkappa \int\limits_1^\omega (-\mathfrak{B})\, d\omega$$

$$\varepsilon_2 = T_\varkappa \int\limits_1^\tau c_V\, d\tau = c_v\, T_\varkappa (\tau - 1)$$

$$\eta_1 = \frac{p_\varkappa v_\varkappa}{T_\varkappa} \int\limits_1^\omega \frac{d\pi}{d\tau}\, d\omega = \frac{p_\varkappa v_\varkappa}{T_\varkappa} \int\limits_1^\omega \mathfrak{A}\, d\omega$$

$$\eta_2 = \int\limits_1^\tau \frac{c_v}{\tau}\, d\tau = c_v\, lg\, \tau$$

Da nun ε_1 und η_1 unabhängig von der Temperatur sind, sind alle Isothermen auf der GIBBS'schen Fläche unabhängig von der Temperatur und kann die Fläche erzeugt werden indem man eine Isotherme (Raumcurve) mit den Projectionen ε_1, η_1 parallel sich selbst und parallel der $\eta\varepsilon$ Ebene verschiebt über die in einer Ebene $v = \text{Const.}$ gezogene Leit-

curve $\varkappa_2$, ε_2. Dasselbe gilt für die reducirten GIBBS'schen Flächen, wenn für deren Construction

$$E' = \frac{\varepsilon_1}{p_\varkappa v_\varkappa} + \frac{\varepsilon_2}{p_\varkappa v_\varkappa} = E_1' + E_2'$$

gesetzt wird. Wir wollen weiter die Gasconstante R und das Verhältniss $\varkappa$ der spezifischen Wärmen c_p und c_v einführen. Die Isotherme mit den Projectionen

$$E_1' = \int_1^\omega -\mathfrak{B}\, d\omega\ ,\ \ \varkappa_1 = \frac{p_\varkappa v_\varkappa}{T_\varkappa} \int_1^\omega \mathfrak{A}\, d\omega$$

ist an der Leitcurve, welche jetzt

$$E_2' = \frac{T_\varkappa R}{p_\varkappa v_\varkappa} \frac{1}{\varkappa - 1} (\tau - 1)\ ,\ \ \varkappa_2 = R \frac{1}{\varkappa - 1}\, lg\, \tau$$

geschrieben wird, zu verschieben.

$\frac{p_k v_k}{T_k}$ ist nach dem VAN DER WAALS'schen Gesetze der übereinstimmenden Zustände bekanntlich für alle normale Körper mit derselben Zustandsgleichung dieselbe Grösse.

Die verschiedenen Typen der nach dieser Zustandsgleichung construirten reducirten GIBBS'schen Flächen stimmen also überein in der beschreibenden Curve und unterscheiden sich nur darin, dass für die thermodynamisch verschiedenen Gruppen je eine andere Leitcurve genommen werden muss; und zwar eine solche welche durch Vergrösserung im Verhältniss von den respectiven $\frac{1}{\varkappa - 1}$ aus einander erhalten werden können.

Dividiren wir $\varkappa$ durch die Gasconstante R so wird die Fläche in einer Coordinate, $H = \frac{\varkappa}{R}$, nur in anderem Maasstab dargestellt; es werden dan mit $\frac{R T_k}{p_k v_k} = C_4$ die Projectionen der beschreibenden Curve noch etwas einfacher durch

$$E_1 = \int_1^\omega -\mathfrak{B}\, d\omega\ ,\quad H_1 = \frac{1}{C_4} \int_1^\omega \mathfrak{A}\, d\omega,$$

die der Leitcurve durch

$$E_2 = \frac{C_4}{\varkappa - 1}(\tau - 1)\,, \quad H_2 = \frac{1}{\varkappa - 1}\, lg\,\tau$$

dargestellt.

Die Construction der Projectionen der Connode ergiebt sich sehr einfach wenn man in der Projection der kritischen Isotherme die bei verschiedenen Temperaturen gehörenden ω_1 und ω_2 für τ markirt. Trägt man von diesen Punkten aus in der E und H Coordinate respective $E_{1\tau}$ und $H_{1\tau}$ und $E_{2\tau}$ und $H_{2\tau}$ auf, so ergiebt sich die Lage der Projectionen zusammen gehörender Punkte der Connode für τ.

Wir wollen jetzt die Voraussetzung

$$\frac{dA}{d\tau} = 0\,, \quad \frac{dB}{d\tau} = 0\,, \quad \frac{dc_l}{d\tau} = 0$$

fallen lassen. Dann ergeben sich für jede Temperatur mehr oder weniger abweichende reducirte Isothermenprojectionen, die man aber parallel der η Achse oder ε Achse so verschoben denken kann, dass dieselben durch den kritischen Punkt gehen, und dann mit $E_{1\tau}$ und $H_{1\tau}$ bezeichnen kann; man wird durch die Construction der corrigirten ψ Curve corrigirte Werthe für ω_1' und ω_2' erhalten mit der man die zusammengehörenden Berührungspunkte auf der corrigirten Isotherme markirt; und um diese in die richtige Lage bei τ zu schieben wird man corrigirte Werthe der E_2 und H_2 anwenden müssen. So kann man sich die corrigirte Connode aus der jenigen bei constanter Isothermen form entstanden denken und lassen sich die Correctionen übersichtlich darstellen.

§ 4. Um richtige Werthen für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ zu erhalten habe ich, wie in Mitth. N°. 59*a* angeführt, die Isothermen empirisch durch Reihenentwickelungen dargestellt. Dieselben sind nach $\frac{1}{v}$ genommen mit Temperaturfunctionen als Coefficienten und sind daher sehr bequem nach v zu integriren, wie das bei Fragen welche die ψ Fläche betreffen wünschenswerth ist. Den Anschluss an die Beobachtungen habe ich schon so weit erhalten, dass die Isothermen von CO_2, H_2, N_2, O_2 nach AMAGAT durch diese Reihen sehr befriedigend dargestellt werden. Auch haben dieselben für das zu behandelnde Problem noch den Vortheil, dass die beobachteten ω_1 und ω_2 sowie die beobachteten Dampftensionen bei der Feststellung der Coefficienten berücksichtigt sind, dass jene Grössen

also nicht erst mit Hülfe von Doppeltangenten an ψ bestimmt zu werden brauchen, aber gleich eingetragen werden können. Ich betrachte aber die Untersuchung dieser Reihenentwickelung noch nicht als abgeschlossen und habe vorgezogen zunächst von der einfachen VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung auszugehen. Wenn dieselbe auch nicht immer geeignet ist um genaue numerische Resultate zu erhalten, so hat sie sich doch schon oft als die beste Führerin bei der Vorhersagung oder Erklärung der Eigenschaften von Dämpfen und Flüssigkeiten bewährt.

In derselben ist:

$$A = \frac{R}{v - b}, \quad B = \frac{a}{v^2}, \quad C_1 = \frac{8}{3}$$

$$\int_1^\omega \mathfrak{A}\, d\omega = R\, lg \frac{3\,\omega - 1}{2}, \quad \int_1^\omega \mathfrak{B}\, d\omega = \frac{3}{\omega} - 3$$

Es ist also [1]:

$$\mathrm{E} - \mathrm{E}_\varkappa = \frac{3}{\omega} - 3 + \frac{8}{3}\frac{1}{\varkappa - 1}(\tau - 1),$$

$$\mathrm{H} - \mathrm{H}_\varkappa = lg \frac{3\,\omega - 1}{2} + \frac{1}{\varkappa - 1}\, lg\, \tau.$$

Die drei Figuren auf Tafel I stellen Modelle der reducirten GIBBS'schen Flächen nach diesen Gleichungen für die Fälle $\varkappa = 1{,}66$ Fig. 3, $\varkappa = 1{,}20$ Fig. 2, $\varkappa = 1{,}06$ Fig. 1 in der Nähe des kritischen Punktes vor [2]. Um diese Modelle aus Thon darzustellen würde eine Leere aus gebogenem Eisenblech in der Form eines breiten krummen Messers angefertigt, welches unten begrenzt ist durch die Raumcurve der Isotherme

$$\mathrm{E}_1 = \frac{3}{\omega} - 3\,, \quad \mathrm{H}_1 = lg \frac{3\,\omega - 1}{2}$$

---

[1]) Vergl. RIECKE. l. c.

[2]) GOLDHAMMER hat Berechnungen und Zeichnungen für die GIBBS'sche Fläche nach V. D. WAALS bei Wasser in einer russischen Abhandlung publizirt. Besonders interessant ist dabei die dem Beobachtungsmaterial entnommene Darstellung des Tripelpunktes. Mit der Gestalt der Fläche in der Nähe des kritischen Punktes, und die Ableitung der Connode mit Hülfe der Isotherme hat GOLDHAMMER sich m. W. nicht beschäftigt.

auf der GIBBS'schen Fläche. Diese Leere mit welcher also alle GIBBS'schen reducirten Flächen construirt werden können, ist mit einer geeigneten Handhabe und mit zwei Wasserwaagen versehen und wurde parallel an sich selbst über die senkrecht aufgestellte Seitenschablone

$$E_2 = \frac{8}{3}\frac{1}{\varkappa - 1}(\tau - 1), \quad H_2 = \frac{1}{\varkappa - 1} lg\tau,$$

die für jede thermodynamische Gruppe (Werth von $\varkappa - 1$) verschieden genommen werden muss, verschoben.

Drei beschreibende Curven sind auf den Modellen gezeichnet, die eine ist die kritische Isotherme, die zwei andere sind Isothermen, welche in Fig. 1 und 2 über den Flüssigkeitskamm laufen bei $\tau = 0{,}9$ und $\tau = 0{,}8$, in Fig. 3 eine die bei $\tau = 0{,}8$ über den Flüssigkeitskamm läuft und eine bei $\tau = 0{,}5$ welche im Bereich des Modelles noch diesseits des Flüssigkeitkammes bleibt. Diese Curven können dazu beitragen das Entstehen jenes Kammes durch die Verschiebung der Leere zu veranschaulichen.

Es kam mir zunächst wünschenswerth vor Uebersichtsmodelle für drei Fälle in gleicher Skala anzufertigen. Da nun die Skala der Darstellung wegen des flachen Auslaufens der Falte nicht zu klein genommen werden dürfte, wurde das Modell für $\varkappa - 1 = 0{,}66$ an der Flüssigkeitsseite abgeschnitten bei $\tau = 0{,}75$, für $\varkappa - 1 = 0{,}20$ bei $\tau = 0{,}75$ und für $\varkappa = 0{,}06$ bei $\tau = 0{,}85$. Der Kamm an der Flüssigkeitsseite wird also beim Modell für $\varkappa = 1{,}66$ am meisten sichtbar. An der Dampfseite wurden alle drei Modelle bei ungefähr $\tau = 0{,}75$ abgeschnitten.

§ 5. Die Connode und die Berührungssehnen sind auf den Modellen weiss angegeben. Man kann dieselben mit Hülfe einer rollenden Glasplatte und also durch eine Construction mit Hülfe eines Modells, wie ich diese Methode in Mitth. 59″ genannt habe, ohne weitere analytische oder Zeichenarbeit finden In diesem Sinne aufgefasst kann die Benutzung der rollenden Platte wirklich eine eigene Methode zur Bestimmung der coëxistirenden Phasen genannt werden. Das Modell muss aber aüsserst sorgfältig bearbeiteit sein um in dieser Weise gute Resultate zu erhalten. Genauer ist es in einer der in § 2 erörterten Weisen ω_1 und ω_2 zu bestimmen.

Für die einfache Isotherme von VAN DER WAALS kann man in der

von PLANCK [1]) angegebenen Weise zusammengehörende Werthsysteme von τ, ω_1 und ω_2 finden, was für die Konstruction der Connode genügt. Ich habe diese Aufgabe aber graphisch gelöst durch die im Vorigen besprochene, auch für andere Fälle geeignete Construction der Tangenten an die Ψ curven [2]). Dieselben können für diesen Zweck bei der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung in die Form $\psi_{o\tau} = \tau \, lg \frac{3\omega - 1}{2} + \frac{9}{8\omega}$ gebracht werden.

Um die Tangenten zu ziehen construirt man zunächst nach geeigneter Skala eine Uebersichtsfigur für $\psi_{o\tau}$; in dieser findet man angenäherte Werthe für ω_1 und ω_2, denen ψ_1 und ψ_2 entsprechen. Sodann berechnet man in der Nähe dieser Werthe $\psi' = \psi_{o\tau} - \psi_1 - \frac{\psi_2 - \psi_1}{\omega_2 - \omega_1}(\omega - \omega_1)$ und trägt diese nach 10 oder 100 mal grössen Skale von ψ' bei gleicher Skala von ω auf. Man findet dann genauere Werthe von den Berührungspunkten und den Tangenten u. s. w.

Als ich aus den in dieser Weise erhaltenen Volumina die Dichten berechnete und dieselben nach den Temperaturen auftrug fand ich das Gesetz des geradlinigen Diameters bis zu recht niedrigen Temperaturen sehr gut bestätigt, sowie eine parabolische Abhängigkeit von $\frac{1}{\omega_2}$ und τ nahezu erfüllt. Aus den Tangenten ergab sich weiter mit ziemlicher Annäherung die bekannte von VAN DER WAALS empirisch aufgestellte Beziehung $-lg\,\pi = f \frac{1-\tau}{\tau}$ wo f eine Constante.

Es genügt natürlich vollkommen derartige Beziehungen in graphischer Weise abzuleiten, und ist besonders das erste wichtige empirische Gesetz nunmehr als eine Folge der VAN DER WAALS'schen Gleichung anzusehn. Die zwei andern nur der Form nach, denn der Werth der Constante f (bei niedrigen Temperaturen 3.4) und die Abhängigkeit der zusammengehörenden ω_1 (und ω_2) von der Temperatur sind nicht dieselben wie die empirisch gefundenen.

Mit den in dieser Weise erhaltenen ω_1 und ω_2 wurden die Connoden nach § 2 construirt.

---

[1]) *Wied. Ann.* Bd. 13, p. 537.

[2]) Eine andere graphische Methode sowie einige Zahlenwerthe sind von RIECKE l. c. p. 388 u. p. 390 angegeben.

§ 6. Es ist sehr interessant den grossen Unterschied der Connode für die dargestellten drei Fälle $\varkappa = 1{,}66$, $\varkappa = 1{,}20$ und $\varkappa = 1{,}06$ in's Auge zu fassen [1]).

Für die Zustände in der Nähe des kritischen Punktes ist zu diesem Zweck die $\varkappa v$ Projection Taf. II fig. 1 am meisten geeignet.

Betrachten wir zunächst in dieser Projection die gestrichelte Curve, welche die Projection der kritischen Isotherme ist, während die gezogene Curven die Projectionen der Connode für verschiedene Fälle angeben (die reducirten Temperaturen der coexistirenden Phasen sind auf dieselben markirt eine gestrichelte Constructions- und zwei gezogene Berührungssehnen erläutern die verschiedene Verschiebung derselben in den verschiedenen Fällen). Denkt man sich von der Connode aus Linienelemente dv_1, dv_2 gezogen, so gehen diese aus der Falte, welche zu $\varkappa = 1{,}06$ gehört, hinaus bei allen Temperaturen unterhalb a, dieselben gehen aber in die Falte hinein bei allen höheren Temperaturen bis zum kritischen Punkt. Eine adiabatische Ausdehnung giebt also Condensation im letzten, Ueberhitzung im ersten Fall, der Punkt $a_{1,06}$ ist der Umkehrpunkt des Zeichens der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes. Wir haben den Fall des Etherdampfes. Im Fall $\varkappa = 1{,}66$ dagegen sehen wir dass im ganzen Gebiete des Modelles die specifische Wärme negativ ist. Im Falle $\varkappa = 1{,}20$ haben wir bis a' negative spezifische Wärme, von da ab bis 0,75 eine spezifische Wärme nahezu = Null, der Fall ist verwirklicht den PAMBOUR [2]) in seiner Theorie der Dampfmaschine annahm.

§ 7. Wir wollen jetzt den Lauf der Connode bei tieferen reducirten Temperaturen verfolgen und betrachten zu diesem Zweck die $\varkappa \varepsilon$ Projection Taf. I fig. 2. Die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes ist positiv, wo die Connodenprojection nach links, negativ wo sie nach rechts geht, null wenn dieselbe weder nach der einen oder nach der andern Seite abweicht.

Aus der Gleichung:

[1]) Die hier vorgetragenen Ueberlegungen nehmen auch wohl die Schwierigkeiten fort, auf welche BOYNTON (*Phys. Rev.* X p. 228 1900) bei der schematischen MAXWELL'schen Darstellung der GIBBS'schen Flächen gestossen ist.

[2]) CLAUSIUS, Mechanische Wärme-theorie. 2e Aufl. p. 248.

$$\eta = lg\,\frac{3\,\omega - 1}{2} + \frac{1}{\varkappa - 1}\,lg\,\tau$$

folgt ein Umkehrpunkt der spezifischen Wärme wenn $\frac{d\eta}{d\tau}$ der Grenzlinie entlang durch Null nach negativ geht.

Es ergiebt die Differentiation als Bedingung

$$\frac{\tau\,d\omega}{\omega\,d\tau} = -\frac{1}{\varkappa - 1}\,.$$

Benutzen wir jetzt zur Orientiring die Vorsaussetzung, dass nahezu $\pi\omega = \frac{8}{3}\,\tau$ und die in § 5 graphisch abgeleitete Beziehung

$$-\,lg\,\pi = 3{,}4\,\frac{1-\tau}{\tau}$$

Sokommt als angenäherte Bedingung

$$-\frac{3{,}4}{\tau} + 1 \lesseqgtr -\frac{1}{\varkappa - 1}$$

Der Uebergang findet also angenähert statt bei

$$\tau = 3{,}4\,\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}$$

Fur Werthe von $\varkappa > 1{,}42$ ist schon desshalb eine Umkehrung nicht zu erwarten weil der Umkehrpunkt bis zu $\tau = 1$ heraufrückt.

Für Körper mit $\varkappa > 1{,}27$ rückt der Umkehrpunkt nach dieser Berechnung bis $\tau = 0{,}75$ hinauf, da nach unserer grafischen Darstellung von $\tau = 1$ bis $\tau = 0{,}75$ das Zeichen schon für Körper mit $\varkappa > 1{,}20$ negativ ist, kehrt das Zeichen der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes also niemals um. Wir können also nicht wie Natanson bei seinem Studium über die adiabatische Ausdehnung des Wasserstoffs [1]) voraussetzt, annehmen dass die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes bei diesem Körper Umkehrpunkte hat.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. XVII. p. 276. 1895.

Setzt man die Grenze des Flüssigkeitsgebietes bei $\tau = 0,3$ so ist anderseits bei Körpern mit ungefähr $\varkappa < 1,10$, welche nicht weit von dem kritischen Zustande einen Umkehrpunkt haben, die zweite Umkehrung nicht im Bereich des flüssigen Zustandes zu erwarten.

Für die Körper mit $1,27 > \varkappa > 1.10$ wäre ein zweiter Umkehrpunkt zu erwarten und zwar nach der angenäherten Bedingung für Körper mit

$$\varkappa = 1,17 \quad \text{bei} \quad \tau = 0,5$$
$$\varkappa = 1,13 \quad ,, \quad \tau = 0.4.$$

Es wird durch diese Ueberlegung also die Existenz zweier weiteren Klassen von Körperen zwischen Aethylaether [1]) einerseits und Argon anderseits angedeutet.

Erstens die bekannte Gruppe von der das Chloroform durch die Versuche CAZIN's das zuerst bekannt gewordene Beispiel eines beobachteten Umkehrpunkts von negativ in positiv geliefert hat.

Zu dieser Gruppe gehört auch SO_2, bei welchem MATHIAS in seiner wichtigen Arbeit die beiden Umkehrpunkte bestimmt hat [2]).

Eine zweite Klasse wäre die, für welche die spezifische Wärmes des gesättigten Dampfes von der kritischen Temperatur aus zuerst negativ wird, dann Null und dann wieder negativ.

Um eine genaue Abgrenzung auf Grund der VAN DER WAALS'schen zustandsgleichung zu erhalten habe ich in der oben angegebenen Gleichung die wirklich abgeleiteten Werthe von ω_2 und τ eingesetzt und so gefunden, dass die letztgenannte

Klasse	$\varkappa = 1,195$ entspricht, dass dagegen		
bei	$\varkappa = 1,19$ Umkehr	bei	0,57
	$\varkappa = 1,18$,,	,,	0,52
	$\varkappa = 1,15$,,	,,	0,45
	$\varkappa = 1,125$,,	,,	0,38

stattfinden wird.

Es lassen sich also mit Hülfe der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung sämmtliche Eigenthümlichkeiten der spezifischen Wärme ge-

[1]) Vergl. über die Versuchsdata für Aether TSURUTA, Thermodynamical notes. Phil. Mag. Sept. 1899.

[2]) MATHIAS, Sur l'étude calorimétrique des liquides saturés. Ann. de Toul. X.

sättigter Dämpfe qualitativ vorhersagen und durch die Form der Connode auf der GIBBS'schen reducirten Fläche unmittelbar darstellen.

Auf ein Umstand der auf den Lauf der Connode grossen Einfluss haben kann, möge aber unter Beihülfe der Modelle noch hingewiesen werden. Wir haben bis jetzt immer normale Körper ohne Association vorausgesetzt. Bei Association der Molecüle ändert sich insbesondere die Form des Flüssigkeitkammes. Und weil die Connode sehr wesentlich durch die Form dieses vom kritischen Punkte aus bald sehr scharf werdenden Kammes mitbestimmt wird, wird die Association sich in der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes gewiss sehr deutlich aussprechen.

ERRATA.

Page 254, formule (1), *au lieu de* $(\alpha^2 - \beta - \gamma^2)$ *lisez* $(\alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2)$.

„ 266, dernière formule, *au lieu de* $\int \Delta$ „ $\int (\Delta$

„ 271, ligne 5, „ „ „ x', y', z', „ x_1', y_1', z_1',

„ 331, ligne 13, „ „ „ 25 à 30 cm. „ 35 à 40 cm.

„ 348, après la première formule (2) *ajoutez*:

$$= A^2 \frac{\partial^2 \Pi_1}{\partial t^2} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial x} + \frac{\partial \Pi_2}{\partial y} + \frac{\partial \Pi_3}{\partial z}\right)$$

„ 428, formule (7) *au lieu de* $B\upsilon$ *lisez* $\frac{1}{B\upsilon}$

„ 432, ligne 9, „ abcisses „ ordonnées

„ 144, ligne 8 en remontant, *au lieu de* expériences *lisez* calculs.

„ 522, ligne 15 en remontant, *après* „so müssen wir" *ajoutez*:
„die beiden letzten Gleichungen fortlassen und"

„ 534, ligne 15 *au lieu de* en 30 groupes *lisez* en groupes.

„ 536, ligne 23 *au lieu de* millimètre *lisez* demi-millimètre.



Fig. 1.

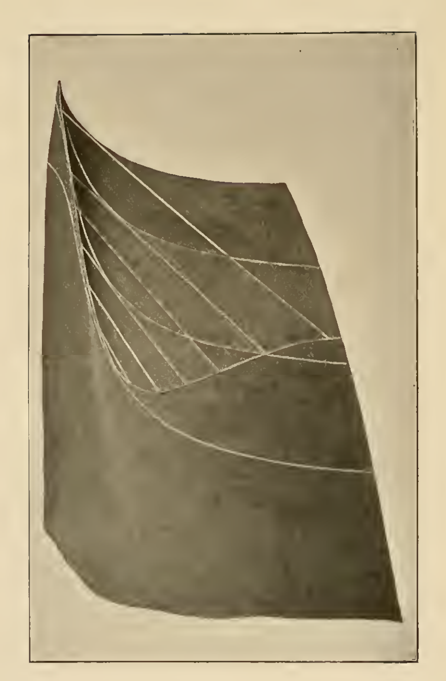
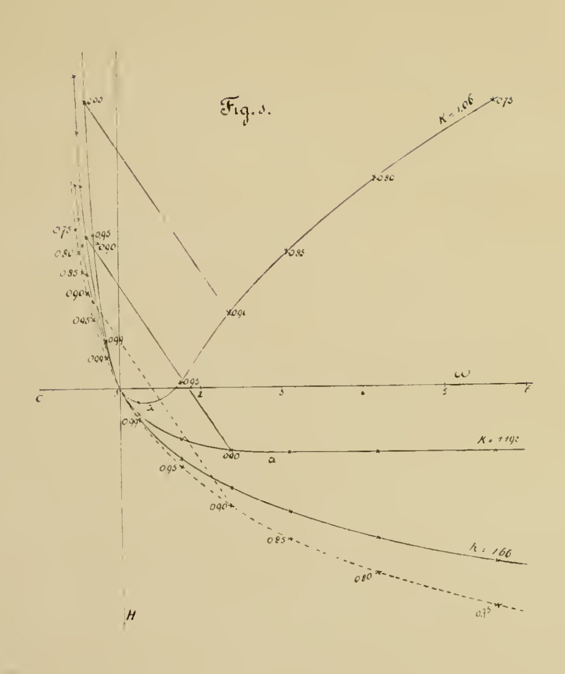


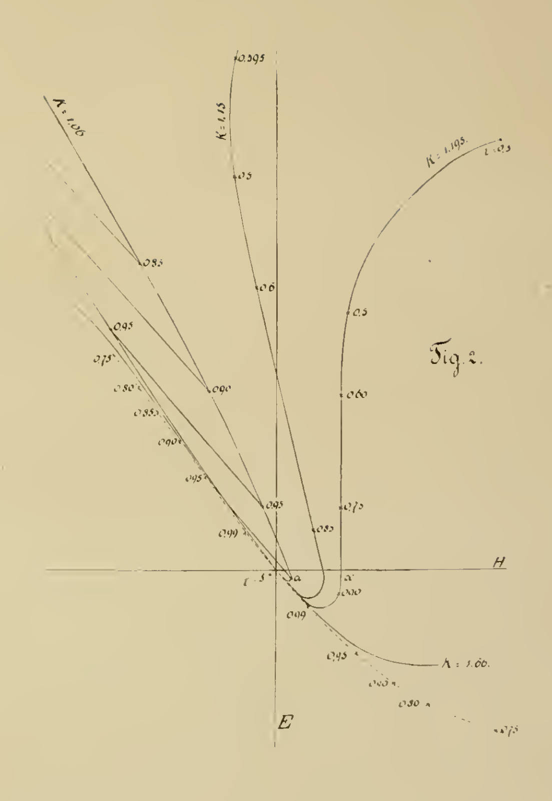
Fig 2.



Fig. 3

H. KAMERLINGH ONNES. -- Die reducirten Gibbs'schen Flächen.





H. KAMERLINGH ONNES. — Die reducirten Gibbs'schen Flächen.

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

Du Tome V, 2me série, quelques exemplaires reliés, avec le titre „Livre jubi- à H. A. Lorentz", sont mis en vente chez les éditeurs, au prix de

f

HARLEM. — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

